CORNELIU PODINĂ

RADIOCHIMIE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
– 1997 –

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota III 467641
Inventar C. 2166/97

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CORNELIU PODINĂ

RADIOCHIMIE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
– 1997 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

OTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
A. II 467641
23/98

Referenți științifici: Prof. dr. **ION MIHALCEA**
Prof. dr. **MIHAI COTINEANU**

B.C.U. Bucureşti
C 02166 97

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; 410.23.84

ISBN: 973 – 575 – 157 – 7

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PREFAȚĂ

Radiochimia reprezintă unul dintre cele mai noi și de mare perspectivă domenii ale chimiei contemporane. Apărută ca ramură a chimiei la granița dintre secolele al XIX -lea și al XX -lea ea s-a dezvoltat continuu odată cu acumularea de noi cunoștințe despre radioactivitate și izotopi radioactivi, despre posibilitățile utilizării acestora în cele mai diverse domenii ale activității economico-sociale, despre efectele chimice care însoțesc transformările nucleare, efectele chimice ale radiațiilor ionizante. Dezvoltarea impetuasă a energeticii nucleare, mai ales în ultimii 30 - 35 de ani, a impus din ce în ce mai mult necesitatea prelucrării chimice a combustibilului nuclear atât pentru recuperarea și reintroducerea în exploatare a combustibilului neconsumat cât și pentru obținerea plutoniului folosit pe scară largă la fabricarea încărcăturilor cu explozibil nuclear. Aceasta a necesitat elaborarea unor tehnologii tot mai perfecționate care să poată fi aplicate în condiții de deplină securitate fără un risc major de contaminare radioactivă a mediului ambiant.

Dacă în perioada sa de început, radiochimia a fost definită ca fiind " chimia elementelor radioactive care studiază izolarea și identificarea lor ", ulterior obiectul său de studiu a fost extins continuu constituindu-se treptat domenii noi, independente, cum sunt " chimia nucleară ", " chimia radiațiilor " sau " chimia combustibililor nucleari ". În prezent fiecare dintre aceste domenii poate fi considerat ca o ramură de sine stătătoare a radiochimiei cu aplicații practice dintre cele mai importante.

Obiectivul urmărit în această carte este acela de a prezenta succint bazele teoretice ale radiochimiei, comportarea specifică a substanțelor radioactive, adesea în ultramicroconcentrații, metode de izolare, separare și purificare a acestora, starea reală a substanțelor radioactive în soluții, în fază gazoasă și în fază solidă, reacțiile de schimb izotopic cu multiplele lor utilizări. Materialul expus are la bază cursul predat în ultimii 7 ani studenților Facultății de Chimie a Universității din București în cadrul specializării " Radiochimie ".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cartea se adresează în primul rând studenților care se pregătesc să obțină licența în chimie cu specializarea în " Chimie fizică " și în " Radiochimie " precum și celor de la studii aprofundate cu specializarea " Chimie fizică și radiochimie aplicată " sau în " Controlul calității mediului ". Ea poate fi utilă tuturor categoriilor de specialiști, chimiști, fizico-chimiști, fizicieni, biologi sau medici care au preocupări legate de utilizarea izotopilor radioactivi în domeniile lor de activitate.

Odată cu intrarea în funcțiune a primului grup energetic din cadrul Centralei Nuclearo - Electrice de la Cernavodă și în perspectiva dezvoltării în continuare a energeticii nucleare din țara noastră, va crește fără îndoială cererea de specialiști în domeniul radiochimiei. Pentru pregătirea temeinică a acestora în cadrul învățământului superior din țara noastră este necesară elaborarea și editarea în viitorul apropiat a unui număr cât mai mare de lucrări în acest important domeniu al chimiei. Colectivul de cadre didactice de la catedra de Chimie Fizică a Facultății de Chimie din cadrul Universității din București, care predau la specializarea "Radiochimie" își propune să contribuie în anii imediat următori la umplerea golului existent în prezent în literatura de specialitate din țara noastră în acest domeniu, iar această carte se dorește să fie un început și o contribuție modestă în acest sens.

Autorul este pe deplin conștient că lucrarea nu este perfectă și dorește să mulțumească anticipat pe această cale tuturor acelora care, prin sugestiile lor, vor contribui la îmbunătățirea conținutului ei pentru o eventuală ediție viitoare.

Autorul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

1. Obiectul de studiu și scurt istoric al dezvoltării radiochimiei

Apariția radiochimiei ca ramură a chimiei moderne, situată la granița dintre chimie și fizică, este strâns legată de descoperirea radioactivității de către H. Becquerel în anul 1896. Acesta, studiind diverse substanțe fluorescente pentru a încerca să dea o explicație razelor Roentgen care produceau și ele o astfel de fluorescență, a constatat că sărurile de uraniu impresionează o placă fotografică și în absența fluorescenței lor, adică sărurile de uraniu emit radiații care nu au nici o legătură cauzală cu fluorescența. Tot Becquerel arată că toate sărurile de uraniu manifestă fenomenul de emisie de radiații pe care l-a numit radioactivitate, indiferent de starea lor fizică sau de forma chimică în care se găsesc. În același an, 1896, Marie Sklodowska - Curie demonstrează că radioactivitatea unui preparat de uraniu este proporțională cu conținutul de uraniu din combinația chimică respectivă. Apoi, tot ea stabilește că și mineralele de toriu prezintă fenomenul de radioactivitate. Aceste cercetări ale Mariei Curie, efectuate în colaborare cu soțul său, Pierre Curie pot fi considerate ca actul de naștere al radiochimiei ca ramură a chimiei moderne.

Dezvoltarea ulterioară a cercetărilor a necesitat obținerea substanțelor radioactive în stare pură, deci elaborarea de noi metode de separare și purificare a acestor substanțe care erau accesibile doar în cantități extrem de mici, adesea în ultramicroconcentrații.

În procesul acumulării cunoștințelor despre radioactivitate au apărut si s-au dezvoltat, delimitându-se treptat, două direcții principale:

- una urmărea aspectele fizice ale fenomenului cum ar fi cauzele instabilității nucleelor, natura și particularitățile radiațiilor radioactive, elaborarea și perfecționarea dispozitivelor de punere în evidență și măsurare a radiațiilor radioactive, etc. Acest domeniu a devenit ulterior **fizica nucleară.**

-cealaltă direcție urmărea cu predilecție cercetarea naturii chimice a substanțelor radioactive și a produșilor lor de dezintegrare, elaborarea unor metode

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

specifice de separare și purificare a acestor substanțe, studiul comportării lor în soluții ultradiluate, din acestea constituindu-se apoi **radiochimia**.

Acest termen a fost introdus în știință abia în 1910 de A.G. Cameron care definește radiochimia ca acea ramură a chimiei care se ocupă cu studiul elementelor radioactive naturale și artificiale. Un an mai tarziu, în 1911 F. Soddy în cartea sa "Chimia elementelor radioactive" considera că radiochimia este "Chimia elementelor radioactive care studiază izolarea și identificarea lor". Aceste două definiții, practic echivalente între ele, reflectau corect obiectul radiochimiei în perioada de început a dezvoltării sale. Ulterior, F. Paneth dă o altă definiție: "Radiochimia este chimia substanțelor care pot fi studiate după radiațiile radioactive", definiție care nu pune în evidență obiectul disciplinei ci metodele de cercetare pe care le utilizează și din această cauză nu este corect fundamentată. Au existat de asemenea și unele tendințe de a defini radiochimia ca fiind chimia substanțelor în microconcentrații. Această definiție tinde să confunde radiochimia cu microchimia. Este adevărat că la început, substanțele radioactive erau greu accesibile și se lucra într-adevăr cu cantități extrem de mici, dar, în prezent radiochimia operează și cu cantități mari de substanțe radioactive, uneori chiar de ordinul milioanelor de Ci (1 curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ dez/s).

O definiție mai completă care se poate da în prezent radiochimiei este:"chimia substanțelor radioactive (elementelor radioactive, izotopilor radioactivi și combinațiilor lor) precum și chimia proceselor generate de transformările nucleare, legitățile generale ale comportării acestora". În prezent, se face distincție între radiochimie și chimie nucleară, aceasta din urmă studiind structura nucleelor stabile si instabile, precum și reacțiile nucleare, obținerea energiei nucleare în reacțiile de fisiune și de fuziune termonucleară.

Dezvoltarea radiochimiei a cunoscut în cei 100 de ani de existență mai multe etape distincte.

Prima etapă a început în anul 1898 odată cu lucrările soților Pierre și Marie Curie dedicate în principal descoperirii de noi elemente radioactive, studiul proprietăților lor fizico-chimice, stabilirii locului lor în tabelul periodic și legăturilor genetice dintre ele. Astfel, la 18 iulie 1898, Marie și Pierre Curie descoperă poloniul iar la 26 decembrie 1898 Marie Curie împreună cu G. Bemont descoperă radiul. În anul următor, 1899, A. Debierne descoperă actiniul iar în anii următori sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

descoperite alte două elemente radioactive: radonul și protactiniul. În total, în această primă perioadă au fost descoperite 5 elemente noi și peste 40 de izotopi radioactivi naturali ai altor elemente. O importanță deosebită a avut-o pentru această perioadă stabilirea cunoscutei legi a deplasării a lui Fajans și Soddy cu ajutorul căreia s-a putut stabili locul fiecărui nou element sau izotop în sistemul periodic. Toate substanțele radioactive puse în evidență și studiate în această perioadă s-au dovedit a fi izotopi ai taliului, plumbului, bismutului, poloniului, radiului, actiniului, toriului, protactiniului și uraniului.

Începutul celei de-a doua etape poate fi considerat anul 1913, odată cu apariția lucrărilor lui K. Fajans si F. Paneth dedicate studiului legităților generale de comportare a microcantităților de substanțe radioactive naturale. Ca rezultat al acestor cercetări s-a reușit o generalizare a numeroaselor date experimentale acumulate până atunci, sub forma unor reguli generale de coprecipitare și adsorbție a substanțelor radioactive. Tot în această perioadă a fost elaborată metoda indicatorilor radioactivi de către G. Hevesy și F. Paneth, metodă care ulterior a cunoscut o foarte largă dezvoltare și a fost aplicată în numeroase domenii de cercetare cu ajutorul izotopilor radioactivi. De asemenea, în această perioadă au fost puse în evidență stări coloidale ale izotopilor radioactivi și au fost realizate primele electrodepuneri de substanțe radioactive. Ca o caracteristică distinctivă a acestei perioade poate fi menționat caracterul calitativ al legităților stabilite referitoare la comportarea substanțelor radioactive.

A treia etapă se caracterizează prin trecerea de la studiul calitativ al comportării substanțelor radioactive la studii cantitative, mai ales în domeniul coprecipitării. Importanță deosebită au din acest punct de vedere lucrările lui Otto Hahn si V.G. Hlopin din 1924 care poate fi considerat ca anul de început al acestei etape. A.P. Ratner elaborează termodinamica proceselor de distribuție a substanțelor radioactive între faza solidă cristalină și faza lichidă, precum și teoria proceselor de adsorbție a substanțelor radioactive pe cristale ionice sau polare. În aceeași perioadă, Otto Hahn și F. Strassmann aprofundează studiul procesului de emanație început de M. Curie.

Etapa a patra se caracterizează printr-o dezvoltare extraordinar de rapidă a radiochimiei și începe odată cu descoperirea radioactivității artificiale, în 1934 de către F. Joliot Curie și soția sa Irene Curie, fiica soților Pierre și Marie Curie. Odată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu aceasta apare posibilitatea obținerii de izotopi radioactivi artificiali, aproape pentru toate elementele din tabelul periodic. În această perioadă au fost descoperite reacțiile nucleare sub acțiunea neutronilor (E. Fermi, 1935), izomeria nucleară (I.V. Kurchatov, 1936) și procesul de fisiune a uraniului (O. Hahn, F. Strassmann, 1938) punându-se astfel bazele energeticii nucleare. În 1934, L. Szilard si T.A. Chalmers pun în evidență procesul de retențiune la bombardarea cu neutroni și astfel ia naștere un nou domeniu al radiochimiei, chimia "atomilor fierbinți".

Cea de-a cincea perioadă a dezvoltării radiochimiei poate fi considerată perioada de după 1945, odată cu apariția acceleratorilor de particule. Această perioadă se caracterizează prin pătrunderea radiochimiei în alte domenii ale cercetării și producției, apariția "radiochimiei aplicate" precum și a chimiei combustibililor nucleari pentru energetica nucleară. Principalele caracteristici ale acestei perioade sunt: sinteza unor elemente artificiale "transuraniene", dezvoltarea impetuoasă a tehnologiei de producere a materialelor nucleare, izolarea plutoniului, reprocesarea combustibilului nuclear, extinderea rapidă a producției și comercializării izotopilor radioactivi, aplicarea radiochimiei în geochimie și cosmologie.

Începând cu anul 1986, după accidentul nuclear major de la Cernobâl din Ucraina, se poate considera o nouă etapă în dezvoltarea radiochimiei, etapă ce se caracterizează în special prin accentul deosebit care se pune pe problemele de poluare radioactivă, protecția mediului înconjurător precum și studiul influenței creșterii fondului natural de radiații asupra organismelor vii, inclusiv asupra oamenilor. De asemenea, în etapa actuală, radiochimia este chemată să elaboreze noi tehnologii pentru obținerea combustibilului nuclear și pentru reprocesarea celui uzat, tehnologii care să asigure o protecție deplină a mediului ambiant și să garanteze generațiilor viitoare o dezvoltare normală, lipsită de grijile pe care le-ar putea provoca o poluare radioactivă mai accentuată.

2. Domeniile principale ale radiochimiei

Așa cum s-a menționat anterior, radiochimia studiază izotopii radioactivi, elementele și substanțele radioactive, legitățile comportării lor fizico-chimice, fenomenele chimice care însoțesc transformările nucleare și procesele fizico-chimice asociate acestor transformări.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În prezent pot fi delimitate următoarele domenii ale radiochimiei:

a) Radiochimia teoretică: include studiul legităților fizico-chimice care guvernează comportarea izotopilor și elementelor radioactive. Având în vedere că, de cele mai multe ori, în radiochimie se lucrează cu cantități mici și foarte mici de substanță radioactivă, ajungându-se uneori la concentrații de ordinul 10^{-16} - 10^{-18} %, adică în sisteme ultradiluate, legitățile fizico-chimice pentru aceste sisteme pot diferi de cele obișnuite care acționează în sisteme cu concentrații macroscopice. Deci, comportarea elementelor și izotopilor radioactivi în astfel de sisteme necesită metode speciale de studiu. Acest domeniu al radiochimiei include studiul stării radioizotopilor în sisteme ultradiluate, distribuția lor între faze în coprecipitare și adsorbție, procesele de schimb izotopic și schimb ionic, electrochimia radioelementelor și altele.

b) Chimia elementelor radioactive: cuprinde chimia elementelor radioactive naturale și artificiale, a produșilor de dezintegrare ai uraniului și toriului, a elementelor transuraniene precum și chimia unor atomi de tip hidrogenoid cum ar fi muoniumul, positroniumul și atomii mezonici. În acest domeniu poate fi inclusă și chimia combustibilului nuclear.

c) Chimia transformărilor nucleare: studiază reacțiile atomilor rezultati din transformări nucleare, numiți și "atomi fierbinți", produșii rezultați din reacțiile nucleare, metode de preparare, concentrare și izolare a izotopilor radioactivi precum și modificările chimice produse de radiațiile radioactive.

d) Radiochimia aplicată: studiază în principal sintezele de compuși marcați și utilizările izotopilor radioactivi în cercetarea științifică și în industrie sau alte domenii ale activitătii economico-sociale (medicină, agricultură, geochimie, cosmochimie, ecologie, etc.)

3. Concepte fundamentale si clasificarea elementelor radioactive

Înainte de a trece la abordarea concretă a acestor domenii ale radiochimiei se impune precizarea unor concepte și noțiuni ce vor fi larg utilizate în această carte și sunt în general acceptate în literatura de specialitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un element radioactiv sau radioelementul este un element chimic ce are toți izotopii săi radioactivi, adică speciile de atomi radioactivi care au același număr atomic Z. Uneori termenul de "element radioactiv" se folosește în literatură pentru a defini elementele chimice în care s-a introdus un radioizotop ca trasor radioactiv. Această definiție nu este în concordanță cu cea dată mai sus și este incorectă.

Un izotop radioactiv sau radioizotop sau radionuclid este o specie de atomi radioactivi ai unui element chimic care au același număr de masă A. Un radioizotop se caracterizează printr-un timp de înjumătățire, un anumit mod de dezintegrare și o anumită energie a radiației emise.

Izomerii nucleari sunt atomi cu același număr atomic Z și același număr de masă A (deci izotopi) dar care au stări energetice diferite. Ei diferă nu numai prin stările energetice ale nucleelor ci și prin timpul de înjumătățire și prin energia fotonilor γ pe care îi emit.

Elementele radioactive pot fi clasificate în naturale și artificiale (sau sintetice). Elementele radioactive considerate naturale sunt elementele cu numărul atomic Z egal cu 84-poloniu (Po), 85-astatin (At), 86-radon (Rn), 87-franciu (Fr), 88-radiu (Ra), 89-actiniu (Ac), 90-toriu (Th), 91-protactiniu (Pa) și 92-uraniu (U).

Elementele considerate artificiale sunt: 43-technețiu (Tc), 61-prometiu (Pm), 93-neptuniu (Np), 94-plutoniu (Pu), 95-americiu (Am), 96-curiu (Cm), 97-berkeliu (Bk), 98-californiu (Cf), 99-einsteiniu (Es), 100-fermiu (Fm), 101-mendeleviu (Md), 102-nobeliu (No), 103-laurentiu (Lr), 104-rutherfordiu (Rf) sau kurchatoviu (Ku), 105-hahniu (Ha), 106-seaborgiu (Sg), 107- nielsbohriu (Ns), 108-hasiu (Hs) și 109-meitneriu (Mt). Aceste elemente sunt sintetizate prin reacții nucleare.

Toate elementele de la 89-actiniu la 103-laurențiu constituie grupul de actinide. Elementele de la 93-neptuniu la 109-meitneriu sunt denumite elemente transuraniene.

Împărțirea radioelementelor în naturale și artificiale este într-o oarecare măsură arbitrară. Așa de exemplu, izotopul cu cel mai mare timp de înjumătățire al astatinului a fost mai întâi sintetizat artificial dar ulterior alți izotopi ai astatinului, de viață mai scurtă, au fost identificați în familiile radioactive ale uraniului, actinouraniului și toriului ca descendenți ai acestora. De asemenea, elementul artificial plutoniu, a fost identificat și în minereurile de uraniu în concentrații de aproximativ 10^{-14} grame la un gram de uraniu. Mulți alți izotopi radioactivi ai unor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

elemente naturale au fost obținuți pe cale artificială. În practică se utilizează de regulă izotopi radioactivi și numai rareori elemente radioactive. Dintre elementele radioactive doar uraniul se găsește în natură sub forma unui amestec de izotopi cu compoziție constantă.

În prezent, radiochimia este în continuă dezvoltare, apar permanent probleme noi în chimia modernă a substanțelor radioactive, probleme legate în special de dezvoltarea energeticii nucleare, de extinderea continuă a domeniilor de utilizare a izotopilor radioactivi și de necesitatea protejării mediului ambiant împotriva poluării radioactive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 1

DISTRIBUȚIA SUBSTANȚELOR RADIOACTIVE ÎNTRE O FAZĂ SOLIDĂ SI O FAZĂ LICHIDĂ

1.1 Importanța proceselor de distribuție în radiochimie. Concepte generale

Una din particularitățile radiochimiei este lucrul cu cantități mici și foarte mici de substanțe radioactive, care în mod obișnuit nu realizează produsul de solubilitate și deci nu pot forma fază solidă independentă. Dacă un izotop radioactiv se găsește în soluție sub formă de ioni în ultramicroconcentrații, acesta poate fi separat din soluție numai prin **coprecipitare** cu un **"purtător"** sau **"antrenor"** a cărui concentrație în soluție este suficientă pentru a forma precipitat. Procesele în care substanța radioactivă, numită **microcomponent**, este antrenată din soluție de către o altă substanță care precipită, numită **macrocomponent**, se numesc procese de **coprecipitare**. Rolul de purtător sau antrenor poate fi îndeplinit de un alt izotop neradioactiv, al aceluiași element chimic care se numește **purtător izotopic**, sau de ioni ai altui element chimic, analog al celui radioactiv din punct de vedere al proprietăților chimice, care se numește **purtător neizotopic**. Coprecipitarea este posibilă de asemenea și cu un alt element chimic ce are proprietăți diferite dacă acesta formează precipitate cu suprafață specifică mare sau dacă acesta poate reacționa cu radioizotopul formând împreună compuși chimici.

Procesul de formare a unui precipitat de către purtător (macrocomponent) implică o distribuire a radioizotopului prezent în soluție în concentrație microscopică (microcomponentul), între faza solidă si soluție. Distribuția microcomponentului poate avea loc de asemenea între o fază solidă stabilă a macrocomponentului, formată anterior și soluția ce conține microcomponentul.

Coprecipitarea cu precipitate cristaline în care microcomponentul se distribuie în întreg volumul fazei solide și participă la alcatuirea rețelei cristaline a macrocomponentului se numeste **cocristalizare**. Procesele de coprecipitare a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

macrocomponentului pe suprafața fazei solide a microcomponentului, inclusiv pe suprafața interioară, se numește **adsorbție**.

Cristalizarea și adsorbția prezintă o deosebită importanță pentru procesele de concentrare și purificare a substanțelor radioactive. Aceste procese de distribuție a unui microcomponent între soluție și faza solidă au de asemenea mare importanță într-o serie de domenii ale ingineriei. Impurități minore prezente într-o substanță solidă, concentrația acestora și modul lor de distribuire pot avea efecte deosebit de importante asupra unor proprietăți esențiale ale solidelor respective, cum ar fi, de exemplu, conductivitatea semiconductorilor, activitatea catalizatorilor, proprietățile luminoforilor și generatorilor cuantici, etc.

Coprecipitarea este mult folosită în prezent și în tehnologiile de producere și purificare a combustibililor nucleari precum și în cele de reprocesare chimică a acestora în scopul recuperării plutoniului și a uraniului neconsumat.

1.2 Cristalizarea izomorfă si izodimorfă

1.2.1 Izomorfismul si izodimorfismul

Cele mai multe procese de coprecipitare au la bază fenomenul de **izomorfism**. În 1909 Stromholn si T. Svedberg au emis pentru prima dată ipoteza referitoare la rolul izomorfismului în coprecipitarea substanțelor radioactive cu precipitate cristaline.

Legile izomorfismului au fost formulate încă din 1819 de către E. Mitscherlich, care a stabilit că substanțe analoage din punct de vedere chimic, formate din elemente similare, cristalizează în același sistem sau în forme similare. Substanțele izomorfe sunt capabile să cocristalizeze, adică să formeze faze solide de compoziție variabilă, numite **soluții solide** sau **cristale mixte**, aceasta fiind principala caracteristică a izomorfismului. Nu orice substanțe cu structura cristalină identică formează cristale mixte. După E. Mitscherlich sunt substanțe izomorfe acelea care au structura cristalină identică având însă și același număr de atomi legați prin același tip de legături în moleculele respective. Deci, pentru a forma cristale mixte, substanțele trebuie să aibă nu numai rețeaua cristalină similară ci și același tip de structură moleculară, aceeași stare de oxidare a unităților lor structurale din rețeaua cristalină. Izomorfismul permite stabilirea similarității a doi compuși din punct de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vedere al structurii moleculare, al structurii cristaline şi al stărilor de oxidare ale elementelor componente, iar în anumite cazuri chiar stabilirea analogiei chimice a elementelor componente, posibilitate folosită de D. Mendeleev în enunţarea legii periodicităţii şi elaborarea tabelului periodic al elementelor chimice.

Tot E. Mitscherlich a descoperit şi fenomenul de **izodimorfism** care constă în analogia chimică a unor substanţe care au structuri cristaline diferite, dar sunt capabile să formeze cristale mixte. De exemplu, sulfatul de mangan cristalizează în sistemul triclinic cu 5 molecule de apă la o temperatură de peste 8.6^0C şi în sistemul monoclinic cu 7 molecule de apă, la temperaturi sub 8.6^0C. Sulfatul feric cristalizează la temperaturi mai joase de 56.6^0C în sistemul monoclinic cu 7 molecule de apă. La 0^0C sulfaţii de Fe(III) şi Mn(II) formează o serie continuă de cristale mixte cu 7 molecule de apă de cristalizare. Dar la 20^0C, cu exces de sulfat feric în soluţie se formează cristale mixte de sulfaţi heptahidraţi în sistemul monoclinic în timp ce cu exces de sulfat de mangan în soluţie, rezultă soluţii solide ale sulfaţilor pentahidraţi în sistemul triclinic. Deci se pot forma ambele tipuri de cristale mixte. În primul caz (în exces de sulfat feric), sulfatul de mangan cristalizează într-o formă cristalină care nu îi este caracteristică pe când în al doilea caz (în exces de sulfat de mangan), sulfatul feric îşi schimbă forma cristalină caracteristică. Pentru astfel de cristale mixte, s-a pus în evidenţă existenţa unei limite superioare de miscibilitate, peste care se formează cristale separate, adică două faze solide.

Se poate spune că izodimorfismul constă într-un fel de adaptare a structurii microcomponentului la structura macrocomponentului în soluţie solidă dacă, în condiţiile date, structurile stabile ale substanţelor pure sunt diferite, dar fiecare dintre structuri este posibilă în cazul ambelor componente pure, una fiind stabilă iar cealaltă instabilă la o anumită temperatură.

1.2.2 Tipuri de cristale mixte

Concepţiile actuale despre izomorfism şi izodimorfism se bazează în totalitate pe studiul reţelelor cristaline folosind în special difracţia razelor X. Se disting în prezent cinci tipuri de cristale mixte:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.2.1 Cristale mixte prin izomorfism de substituire

În acest caz un ion din rețeaua primului component este înlocuit de un ion al celuilalt component. Pentru a se putea forma astfel de cristale mixte, este necesară îndeplinirea următoarelor conditii:

- cei doi componenți să fie formați din elemente chimice analoage sau elemente cu structuri similare, în aceeași stare de oxidare;

- substanțele să aibă aceeași structură cristalină și valori apropiate ale parametrilor rețelei cristaline;

- proprietățile de polarizare ale ionilor să fie similare;

Izodimorfismul aparține de asemenea acestui tip de izomorfism. Formarea cristalelor mixte de acest tip din substanțe izomorfe sau izodimorfe are loc oricât de mică ar fi concentrația microcomponentului dacă macrocomponentul are o concentrație suficientă pentru a realiza produsul de solubilitate și a începe cristalizarea. Aceasta este o consecință a faptului că formarea cristalelor mixte are loc ca rezultat al înlocuirii în rețeaua cristalină a unui ion, atom sau moleculă din macrocomponent cu ion, atom sau moleculă din microcomponent. Prin urmare, o caracteristică distinctivă a cristalelor mixte prin izomorfism de substituire o constituie absența unei limite inferioare de miscibilitate. În ce privește limita superioară de miscibilitate, în cazul substanțelor izodimorfe, aceasta nu prezintă importanță practică pentru radiochimie deoarece microcomponentul este aproape întotdeauna în cantități atât de mici încât această limită superioară nu se atinge.

Ca exemplu de substanțe ce formează astfel de cristale pot fi:$BaCl_2$-$RaCl_2$, $BaBr_2$-$RaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$-$Ra(NO_3)_2$, KCl-RbCl și multe altele.

1.2.2.2 Cristale mixte prin izomorfism interstițial

Acest tip de cristale mixte care se mai numesc și de speța a doua, se formează atunci când atomii microcomponentului ocupă vacanțele din rețeaua cristalină a macrocomponentului cum ar fi, de exemplu, carbonul din fierul metalic sau din titan. Astfel de cristale se pot forma numai dacă atomii (sau ionii) interstițiali ai microcomponentului au dimensiuni considerabil mai mici în comparație cu particulele respective ale macrocomponentului. Nici în cazul acestui tip de cristale mixte nu exista limită inferioară de miscibilitate iar limita superioară, care poate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exista, nu are importanță pentru radiochimie, deoarece practic nu se atinge niciodată.

1.2.2.3 Cristale mixte prin ocuparea spațiilor libere

În acest caz, atomii sau ionii macrocomponentului sunt înlocuiți de cei ai microcomponentului, aceştia ocupând interstițiile din rețeaua macrocomponentului. De exemplu, trifluorura de ytriu YF_3 formează cristale mixte cu difluorura de calciu CaF_2. În CaF_2 ionii de calciu formează o împachetare sferică inchisă în care ionii de fluor intră în interstițiile (spațiile libere) dintre cei de calciu. În acest tip de împachetare sferică pentru n ioni de calciu există n interstiții octaedrice şi 2n interstiții tetraedrice. Ionii de fluor din CaF_2 ocupă numai interstițiile tetraedrice, cele octaedrice fiind libere. Atunci când CaF_2 şi YF_3 formează cristale mixte, ytriul cu raza ionică 0.97Å înlocuieşte un ion de calciu din rețea, calciul având raza apropiată, 1.04Å, iar cel de-al treilea ion de fluor ocupă interstițiile octaedrice disponibile. Nici în astfel de cristale nu se constată existența limitei inferioare de miscibilitate.

1.2.2.4 Cristale Grimm

Cristalele mixte de acest tip se pot forma din compuşi net diferiți între ei dar care satisfac regulile de izomorfism după Grimm şi Goldschmidt şi anume:

a) au acelaşi număr de particule care alcătuiesc cristalul;

b) au dimensiuni globale apropiate ale moleculelor;

c) au acelaşi tip de legătură între particulele componente;

d)proprietățile de polarizare ale particulelor sunt apropiate.

În acest tip de cristale mixte, anumite porțiuni din rețeaua cristalină a macrocomponentului se înlocuiesc cu fragmente de rețea a microcomponentului. Ca exemple pot fi menționate sistemele $Ba(Sr,Pb)SO_4$-$K(Na,NH_4)MnO_4$, $BaCrO_4$-$KMnO_4$, $BaSO_4$-KBF_4, $CaCO_3$-$NaNO_3$, $RbClO_4$-$BaSO_4$ şi multe altele. O caracteristică importantă a acestor cristale este existența unei limite inferioare de miscibilitate, această limită fiind în majoritatea cazurilor în jurul a 10^{-5}-10^{-6}% microcomponent față de macrocomponent. La concentrații mai mici ale microcomponentului este puțin probabilă formarea acestui tip de cristale mixte.

1.2.2.5 Cristale mixte anomale

Se numesc cristale mixte anomale acele cristale mixte care nu satisfac condițiile de izomorfism după Grimm si Goldschmidt. Ca exemple pot fi menționate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistemele LaF_3-ThF_4, NH_4Cl-$FeCl_3$, RaF_2-LaF_3, $K_5[AmO_2(CO_3)_3]$-$K_4[UO_2(CO_3)_3]$ și altele. Aceste cristale pot prezenta limită inferioară de miscibilitate ca și cristalele Grimm, pot avea și limită superioară de miscibilitate ca și adsorbția internă (vezi capitolul 2) dar pot manifesta și miscibilitate nelimitată datorită posibilității de formare a unor combinații complexe între componenții complecși ce au rețeaua cristalină similară cu cea a macrocomponentului. De exemplu, în cazul cocristalizării $MnCl_2$ cu NH_4Cl se poate presupune că se formează complexul $2NH_4Cl{\cdot}MnCl_2{\cdot}2H_2O$ a cărui rețea este similară cu cea a clorurii de amoniu. S-a observat formarea de cristale mixte anomale și în unele cazuri de formare a cristalelor din topituri, cum ar fi de exemplu sistemele: LaF_3-RaF_2-KF sau LaF_3-RaF_2-RbF.

1.3 Legile coprecipitării

1.3.1 Coprecipitarea prin cocristalizare si prin adsorbție

Coprecipitarea este una din cele mai utilizate metode chimice de separare folosite în operațiile cu radionuclizi sau radioizotopi. Încă din 1926 O. Hahn a propus o clasificare a proceselor de coprecipitare în cocristalizare și adsorbție. După cum s-a menționat deja (vezi paragraful 1.1) în cazul cocristalizării, microcomponentul se distribuie în întreg volumul fazei solide formând cristale mixte cu macrocomponentul. Acest proces de repartiție volumică a microcomponentului între faza lichidă și cea solidă se mai caracterizează prin:

- un coeficient de distribuție constant;
- stabilirea echilibrului între cele două faze se face relativ lent;
- *procesul de repartiție nu este influențat de sarcina electrică superficială* a fazei solide.

În procesele de adsorbție, distribuția microcomponentului are loc numai pe suprafața cristalelor fazei solide sau pe suprafața interioară a porilor fazei solide a macrocomponentului. Acest proces de repartiție superficial-volumica a microcomponentului se caracterizeaza prin:

- valori nereproductibile și variabile ale coeficientului de distribuție;
- stabilirea echilibrului de distribuție se face rapid;
- procesul de repartiție este puternic influențat de sarcina electrică superficială a fazei solide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cadrul acestui capitol va fi tratat în continuare numai procesul de coprecipitare prin cocristalizare, adsorbția urmând să fie tratată în capitolul următor.

1.3.2 Legea lui O. Hahn si regula Fajans-Hahn

În procesele de separare a fazei solide din soluții ce conțin elemente radioactive în microconcentrații, pot fi întâlnite două cazuri distincte:

a) faza solidă se separă sub forma unor cristale bine conturate și cu o suprafață specifică relativ mică;

b) faza solidă, cu toate că are structură cristalină, rezultă sub formă de microcristale cu o suprafață specifică mare.

În primul caz, microcomponentul va trece în cantități apreciabile din soluție în faza cristalină numai dacă el poate lua parte la alcătuirea rețelei cristaline a macrocomponentului, adică dacă este sub forma unui compus izomorf sau izodimorf cu acesta. Verificată pe un număr mare de cazuri, această concluzie a fost formulată de O. Hahn și este cunoscută ca legea coprecipitării a lui O. Hahn, lege care se enunță astfel:

"Un element radioactiv care se găsește în soluție sub formă de microcomponent va trece din soluție în faza solidă cristalină numai dacă el poate forma cu ionul de semn contrar al fazei solide un compus care cristalizează izomorf sau izodimorf cu compusul ce constituie macrocomponentul."

Legea lui O. Hahn poate fi verificată prin următoarele experiențe făcute de V.G. Hlopin și colaboratorii săi:

Dintr-o soluție ce conține $SrCl_2$ și $RaCl_2$ se precipită la 4^0C cristalohidratul clorurii de stronțiu hexahidratat. La separarea a 71% din clorura de stronțiu sub formă de $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ se constată că doar 3% din radiu a trecut în faza solidă sub formă de clorură de radiu care nu este izomorfă cu cea de stronțiu. Dacă însă dintr-o soluție ce conține azotați de stronțiu și de radiu se precipită la 34^0C azotatul de stronțiu în proporție de 60% sub forma de $Sr(NO_3)_2$, împreună cu el trece în faza cristalină și peste 70% din $Ra(NO_3)_2$ izomorf cu $Sr(NO_3)_2$. În cazul în care precipitarea se face la 4^0C, stronțiul precipită sub forma cristalohidratului $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. De data aceasta însă, abia 3% din radiu trece în faza cristalină sub formă de $Ra(NO_3)_2$ care nu mai este izomorf cu tetrahidratul azotatului de stronțiu. Activitatea slabă a acestui cristalohidrat de azotat de stronțiu poate fi cauzată și de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mici cantități de soluție activă înglobată în cristale în procesul de creștere a acestora. Dacă precipitarea azotaților de stronțiu și radiu se face la 0^0C, cristalohidratul $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ care se formează va conține cantități apreciabile de radiu, deoarece, la această temperatură se formează $Ra(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ care în stare liberă nu este stabil, dar poate forma cristale mixte cu $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, cristale perfect stabile. Acesta este un exemplu tipic de cocristalizare izodimorfă.

În cel de-al doilea caz când faza solidă care se separă din soluție rezultă sub formă de microcristale cu o suprafață specifică mare, trecerea elementului radioactiv din soluție în faza cristalină poate avea loc atât prin cocristalizare cât și prin adsorbție. Totuși, în absența izomorfismului, această trecere se face practic numai prin adsorbție. Coprecipitarea sub formă de microcristale de suprafață specifică mare are loc conform regulii Fajans-Hahn care se poate formula astfel:

"La formarea de precipitate microcristaline cu suprafața specifică mare, din soluții care conțin elemente radioactive în microconcentrații, în absența izomorfismului, elementul radioactiv va trece în faza solidă dacă el poate forma cu ionul de semn contar al acestei faze solide un compus chimic greu solubil iar sarcina ionilor acestui element are semnul opus sarcinii electrice cu care este încărcată suprafața fazei solide."

Ca exemplu care ilustrează această regulă se poate da coprecipitarea radiului cu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ studiată de V.G. Hlopin. Dintr-o soluție apoasă care conține sulfați de calciu și de radiu s-a efectuat precipitarea parțială a sulfatului de calciu. Într-o serie de experiențe, precipitarea s-a făcut cu exces de ioni de sulfat astfel că suprafața precipitatului s-a încărcat cu sarcină negativă. În altă serie de experiențe, precipitarea s-a făcut cu exces de ioni de calciu, suprafața precipitatului încărcându-se cu sarcina pozitivă. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1-1.

Se poate ușor constata că precipitarea cu exces de H_2SO_4, care duce la încărcarea negativă a suprafeței precipitatului, favorizează coprecipitarea radiului cu atât mai mult cu cât este mai mare excesul de acid sulfuric. La precipitarea cu exces de $CaCl_2$ efectul este exact invers, acest exces diminuând coprecipitarea radiului din cauza încărcării suprafeței cristalelor cu sarcină pozitivă.

Această regulă a lui Fajans-Hahn are totuși un caracter pur calitativ existând și numeroase abateri de la ea, abateri studiate îndeosebi de R. Mumbraner care a arătat că izotopii radioactivi existenți în soluție sub formă de cationi se pot adsorbi și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pe precipitate ale căror suprafețe sunt încărcate pozitiv. Astfel de abateri se constată de exemplu la coprecipitarea izotopilor radiului și plumbului cu sulfat de argint.

Tabelul 1-1: *Influența excesului de reactiv de precipitare asupra coprecipitării radiului cu* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Reactiv de precipitare	Excesul de reactiv (%)	Cantitatea de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ precipitată (%)	Cantitatea de radiu coprecipitată (%)
H_2SO_4	10	70	30
H_2SO_4	100	85	65
H_2SO_4	200	95	92
$CaCl_2$	10	40	5
$CaCl_2$	50	70	2

1.3.3 Legea lui Hlopin

Procesele de cocristalizare izomorfă și izodimorfă, în funcție de condițiile în care au loc, pot duce la o distribuție omogenă sau eterogenă a elementului radioactiv între faza solidă cristalină și faza lichidă, soluția. Distribuția omogenă, când microcomponentul se distribuie uniform în întregul volum al cristalului, are loc atunci când se stabilește un echilibru termodinamic real între cristal în ansamblul său și soluție. Această distribuție de echilibru trebuie să se supună unor legi analoge celor care guvernează distribuția substanțelor între o fază gazoasă și cea lichidă (legea lui Henry-Dalton) sau între două faze lichide (legea de distribuție Berthelot-Nernst) În consecință trebuie să se verifice relația:

$$\frac{f_1 \cdot c(s)}{f_2 \cdot c(l)} = K_d \qquad (1.1)$$

în care c(s) și c(l) sunt concentrațiile de echilibru ale microcomponentului în faza solidă și respectiv în cea lichidă; K_d este constanta de distribuție Nernst iar f_1 și f_2 sunt coeficienții de activitate respectivi.

Pentru deducerea acestei relații din considerente termodinamice, să presupunem că sistemul studiat este format din soluția apoasă saturată în raport cu $BaCl_2$ și care conține în cantități microscopice $RaCl_2$, precum și din cristale pure de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$BaCl_2$. Procesul de distribuție a radiului între soluție și cristalele de $BaCl_2$, izomorfe cu $RaCl_2$, poate fi reprezentat prin ecuația de echilibru:

$$BaCl_{2(s)} + RaCl_{2(l)} \Leftrightarrow RaCl_{2(s)} + BaCl_{2(l)}$$

unde indicii (s) și (l) semnifică faza solidă și respectiv cea lichidă.

Pentru stabilirea echilibrului de distribuție a microcomponentului între cele două faze este necesar ca potențialele chimice ale acestuia în cele două faze să fie egale:

$$\mu_{RaCl_2(s)} = \mu_{RaCl_2(l)}$$

Deoarece soluția este extrem de diluată în raport cu $RaCl_2$ și deci $f_1=f_2=1$, aceste potențiale au expresiile:

$$\mu_{RaCl_2(s)} = \mu^0_{RaCl_2(s)} + RT\ln C_{RaCl_2(s)} \qquad (1.2)$$

$$\mu_{RaCl_2(l)} = \mu^0_{RaCl_2(l)} + RT\ln C_{RaCl_2(l)} \qquad (1.3)$$

în care $\mu^0_{RaCl_2(s)}$ și $\mu^0_{RaCl_2(l)}$ sunt energiile libere molare parțiale în faza solidă și respectiv în cea lichidă, în starea standard (potențialele chimice standard). Din ecuațiile (1.2) și (1.3), ținând cont și de egalitatea potențialelor chimice ale $RaCl_2$ în cele două faze, rezultă:

$$\mu^0_{RaCl_2(s)} + RT\ln C_{RaCl_2(s)} = \mu^0_{RaCl_2(l)} + RT\ln C_{RaCl_2(l)}$$

sau

$$\ln\frac{C_{RaCl_2(s)}}{C_{RaCl_2(l)}} = \frac{\mu^0_{RaCl_2(l)} - \mu^0_{RaCl_2(s)}}{RT}$$

care în formă exponențială devine:

$$\frac{C_{RaCl_2(s)}}{C_{RaCl_2(l)}} = \exp[\frac{\mu^0_{RaCl_2(l)} - \mu^0_{RaCl_2(s)}}{RT}] = const(T,P), \text{ adică } \frac{C_{RaCl_2(s)}}{C_{RaCl_2(l)}} = K_D \quad (1.4)$$

Deci, raportul concentrațiilor clorurii de radiu în cele două faze, la temperatură și presiune constante este o constantă.

Este evident că această formă simplă a legii de distribuție poate fi adevarată numai în anumite condiții, și anume:

a) dacă se stabilește un echilibru termodinamic real între cristale și soluție;

b) dacă procesul de distribuție are loc la temperatură și presiune constante și nu se modifică compoziția chimică a fazelor;

c) dacă microcomponentul care se distribuie are aceeași formă chimică în ambele faze între care se distribuie.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În marea majoritate a cazurilor întâlnite în radiochimie, când substanța radioactivă este în microconcentrații, aceste condiții sunt îndeplinite și deci relația (1.4) se verifică.

Primele cercetări științifice menite să verifice aplicabilitatea acestei legi de distribuție în cazul coprecipitării substanțelor radioactive au fost efectuate de V.G. Hlopin și colaboratorii săi care a formulat următoarea lege a coprecipitării, cunoscută sub denumirea de legea lui Hlopin:

"Dacă două substanțe sunt izomorfe sau izodimorfe și concentrația uneia dintre ele în sistem este mică, atunci distribuția microcomponentului între faza cristalină și soluție, la temperatură și presiune constante, este caracterizată de o constantă independentă de raportul cantitativ al celor două faze (de volumul acestora)."

Notând această constantă de distribuție cu K_H (constanta Hlopin), cu x_0 cantitatea totală de microcomponent din sistem și cu x cantitatea respectivă de microcomponent din cristale, relația (1.4) se poate scrie în forma:

$$\frac{x}{V_{cr}} = K_H \cdot \frac{x_0 - x}{V_{sol}}$$

unde V_{cr} reprezintă volumul fazei solide cristaline iar V_{sol} cel al fazei lichide (al soluției). Înlocuind volumele celor două faze prin masele și densitățile corespunzătoare, se obține expresia legii lui Hlopin în forma stabilită de acesta pe cale experimentală:

$$\frac{x \cdot \rho_{cr}}{m_{cr}} = K_H \cdot \frac{(x_0 - x)}{m_{sol}} \cdot \rho_{sol} \qquad (1.5)$$

Ulterior această lege a fost verificată pe numeroase sisteme în care coprecipitarea substanțelor radioactive are loc din soluții suprasaturate ale macrocomponentului.

1.3.4 Legea Henderson-Kracek

Fenomenele de coprecipitare în condițiile stabilirii echilibrului termodinamic între cristale și soluție, care urmează legea lui Hlopin, au fost studiate și de L.M. Henderson și F.C. Kracek care au stabilit o altă formă a legii de distribuție exprimată de relația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{x}{y} = D \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y} \qquad (1.6)$$

în care x_0 - cantitatea totală de microcomponent din sistem;

x - cantitatea de microcomponent din cristale;

y_0 - cantitatea totală de macrocomponent din sistem;

y - cantitatea de macrocomponent din cristale;

D - coeficientul de distribuție sau de cristalizare.

Se poate ușor constata că legea Henderson-Kracek este echivalentă cu legea lui Hlopin. Pentru a demonstra această echivalență să observăm că la microconcentrații ale substanței radioactive, masa fazei cristaline este practic egală cu masa macrocomponentului din cristale, masa microcomponentului fiind cu multe ordine de mărime mai mică, deci neglijabilă, adică $m_{cr} \equiv y$. Notând cu C_0 concentrația soluției saturate în raport cu macrocomponentul, care este constantă la o temperatură dată și înmulțind și împărțind cu C_0 partea dreaptă a ecuației Henderson-Kracek, se poate scrie:

$$\frac{x}{m_{cr}} = \frac{D}{c_0} \cdot \frac{x_0 - x}{\frac{y_0 - y}{c_0}}$$

Expresia $\frac{y_0 - y}{c_0}$ reprezintă raportul dintre cantitatea de macrocomponent din soluție și concentrația soluției, adică volumul solutiei, V_{sol} care poate fi exprimat prin masa și densitatea acesteia, adică:

$$\frac{x}{m_{cr}} = \frac{D}{c_0} \cdot \frac{x_0 - x}{V_{sol}} \text{ sau } \frac{x}{m_{cr}} = \frac{D}{c_0} \cdot \frac{x_0 - x}{m_{sol}} \cdot \rho_{sol}$$

Înmulțind ambele părți ale acestei ecuații cu densitatea cristalelor rezultă legea lui Hlopin:

$$\frac{x}{m_{cr}} \cdot \rho_{cr} = \frac{D}{c_0} \cdot \rho_{cr} \cdot \frac{x_0 - x}{m_{sol}} \cdot \rho_{sol} \qquad (1.7)$$

expresie identică cu (1.5) dacă se notează:

$$K_H = \frac{D}{c_0} \cdot \rho_{cr} \qquad (1.8)$$

Din relația (1.8) rezultă clar că la T = const, K_H fiind constantă și D este o constantă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$D = K_H \cdot \frac{c_0}{\rho_{cr}} \qquad (1.9)$$

Această constantă de cristalizare, D, reflectă esența procesului de distribuție a microcomponentului între faza cristalină și soluție, el arată de câte ori raportul dintre cantitățile de microcomponent și macrocomponent în cristale este mai mare (D > 1) sau mai mic (D < 1) decât același raport în soluția ce este în echilibru cu cristalele. Cu alte cuvinte, dacă D > 1, microcomponentul se concentrează în cristale iar dacă D < 1, în soluție. La D = 1 nu se produce nici o modificare a raportului de concentrații dintre micro și macrocomponent în procesul de cristalizare.

1.3.5 Stabilirea echilibrului termodinamic în procesele de cocristalizare

În primele cercetări referitoare la procesele de distribuție între faza solidă cristalină și soluție,efectuate în sisteme chimice obișnuite, s-au constatat numeroase abateri de la legea de distribuție de tip Berthelot-Nernst, exprimată prin relația (1.4). De aceea, posibilitatea distribuției substanțelor radioactive între faza solidă cristalină și soluție după o lege de distribuție de acest tip a fost inițial contestată de o serie de cunoscuți radiochimiști, printre care și O. Hahn. Principalul argument teoretic al acestora a fost faptul că, datorită vitezei extrem de mici a proceselor de difuzie în solide, la temperaturi obișnuite, nu se poate realiza un echilibru termodinamic real între cristale și soluție.

Cercetările lui V.G. Hlopin au demonstrat însă că,în anumite condiții, în astfel de sisteme se poate stabili un echilibru termodinamic real și prin urmare trebuie să aibă loc o distribuție a substanței radioactive după o lege de tip Berthelot-Nernst. Primele argumente în acest sens au fost studiile referitoare la separarea radiului de bariu în procesul de cristalizare fracționată a clorurilor acestor elemente. S-a constatat o distribuție a radiului între soluție și cristalele de clorură de bariu foarte apropiată de cea de echilibru și deci această distribuție a putut fi considerată ca distribuția unei substanțe între doi solvenți nemiscibili, care, în cazul de față, erau cristalele și soluția. Era deci de așteptat ca această distribuție să se supună legii Berthelot-Nernst ceea ce s-a și constatat ulterior. Una din principalele cauze care au asigurat succesul cercetărilor lui V.G. Hlopin a fost tocmai utilizarea elementelor radioactive ca substanțe ce se distribuie, adică utilizarea unor sisteme extrem de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diluate în raport cu microcomponentul, ceea ce a asigurat îndeplinirea condiției de egalitate a concentrațiilor cu activitățile respective în cele două faze, condiție necesară pentru o distribuție de tipul celei exprimate de relația (1.4).

După cum au dovedit cercetările lui V.G. Hlopin, un echilibru real între faza solidă cristalină și soluție se poate realiza prin recristalizări repetate. În cazul formării cristalelor din soluții suprasaturate, numărul de centre de cristalizare formate inițial, depășeste cu mult numărul cristalelor rezultate ulterior. Prin urmare, creșterea cristalelor este precedată de formarea unui mare număr de microcristale care încă din stadiul când au dimensiuni submicronice ajung să sufere numeroase recristalizări și pe această cale să se omogenizeze. Creșterea cristalelor are loc în acest caz pe calea unirii acestor microcristale omogene, în echilibru cu soluția, și formarea cristalelor macroscopice care alcătuiesc în final faza solidă.

Cauzele care determină aceste recristalizări repetate a microcristalelor, înainte de a forma cristalele macroscopice, constau în deosebirile substanțiale dintre proprietățile termodinamice ale unor particule submicronice și cele ale macrofazelor respective. Acestea se manifestă, spre exemplu, în creșterea presiunii de vapori a particulelor microscopice de substanțe solide și lichide și creșterea solubilității acestora. Într-adevăr, după cum se constată experimental, substanțele cristaline cu dimensiuni ale particulelor de ordinul zecimilor de micron au solubilitate mărită. Așa de exemplu sulfații de calciu, stronțiu și bariu sub forma unor particule de 0.2, 0.25 și respectiv 0.70 microni, au o solubilitate cu 12, 26 și respectiv 80% mai mare decât solubilitatea acelorași compuși formați din cristale de dimensiuni ce corespund condițiilor de echilibru cu soluția, adică atunci când cristalele au valoarea minimă a energiei lor superficiale.

Relația dintre solubilitatea unui compus chimic sub forma de micro- și respectiv macrocristale se poate stabili și din considerente termodinamice. Fie c solubilitatea microcristalelor și c_∞ cea a macrocristalelor, ambele exprimate în mol/L; σ - tensiunea superficială, V - volumul molar și r - raza particulelor presupuse, pentru simplitate, de formă sferică.

Lucrul efectuat la trecerea a dn moli din macrocristale de $r = \infty$ în microcristale de rază r, este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru verificarea practică a acestei distribuții este mai comodă forma de exprimare corespunzătoare legii Henderson-Kracek dată de relația (1.6) în care, dacă unul din componenți se află în microconcentrații, coeficientul de cristalizare D este o constantă termodinamică ce caracterizează un anumit sistem chimic tot atât de riguros ca și constanta K_D din relația (1.4). În ce măsură distribuția microcomponentului se supune unei asemenea legi se poate vedea și din tabelul (1-2) în care sunt prezentate datele obținute de V.G. Hlopin și de O. Hahn în studiul distribuției clorurii de radiu între soluție și cristalele de $BaCl_2$.

1.4 Termodinamica proceselor de distribuție în coprecipitare

Interpretarea termodinamică a proceselor de distribuție a unui electrolit între faza solidă și cea lichidă a fost dată de A. Ratner în 1933. Pe baza acestei interpretări teoretice se poate deduce ecuația ce caracterizează echilibrul termodinamic de distribuție.

Dacă presupunem că există un echilibru izoterm-izobar în sitemul cristale-soluție saturată, sistem format din componenții A și B, atunci:

$$A_{cr} + B_{sol} \Leftrightarrow A_{sol} + B_{cr}$$

Indicii "cr" și "sol" semnifică faptul că componentul se găseste în faza solidă cristalină și respectiv în soluție.

La echilibru, potențialele chimice μ_i pentru fiecare component trebuie să aibă aceeași valoare în cele două faze.

$\mu_{A(cr)} = \mu_{A(sol)}$ respectiv $\mu_{B(cr)} = \mu_{B(sol)}$ și

$$\mu_{A(cr)} + \mu_{B(sol)} = \mu_{A(sol)} + \mu_{B(cr)} \qquad (1.13)$$

Potențialul chimic al componentului "i" are expresia:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \qquad (1.14)$$

în care a_i reprezintă activitatea termodinamică a componentului "i".

Să alegem stările standard pentru componenții sistemului, după cum urmează:

1. Pentru orice component al fazei solide, starea sa pură:

$$a_i = x_i \cdot f_i ; \lim_{x_i \to 1} f_i = \lim_{x_i \to 1} a_i = 1 \qquad (1.15)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde x_i este fracția molară a componentului "i" în faza solidă iar f_i - coeficientul termodinamic de activitate al aceluiași component în faza solidă.

2. Pentru orice component al fazei lichide, starea sa într-o soluție ideală de molalitate $m_i = 1$:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i ; \quad \lim_{m_i \to 0} \gamma_i = 1 \quad \text{și} \quad \lim_{\gamma_i \to 1} a_i = m_i \tag{1.16}$$

în care m_i reprezintă concentrația molală a componentului "i" în soluția lichidă iar γ_i este coeficientul termodinamic de activitate al aceluiași component în această soluție.

Cu stările standard astfel definite, putem utiliza următoarele notații, în acord cu ecuația (1.14):

$\mu^0_{A(cr)}$ și $\mu^0_{B(cr)}$ - potențialele chimice ale componenților A și B în stare cristalină pură;

$\mu^0_{A(sol)}$ și $\mu^0_{B(sol)}$ - potențialele chimice ale componenților A și B într-o soluție ipotetică ideală de molalitate egală cu unitatea.

Expresia constantei de echilibru va fi:

$$K = \frac{a_{B(cr)} \cdot a_{A(sol)}}{a_{A(cr)} \cdot a_{B(sol)}} \tag{1.17}$$

Presupunem mai întai că soluția este saturată în raport cu ambii componenți A și B. În acest caz:

$$\mu_{A(cr)} = \mu^0_{A(cr)} + RT \cdot \ln a_{A(cr)} ; \; \mu_{B(cr)} = \mu^0_{B(cr)} + RT \cdot \ln a_{B(cr)}$$

$$\mu_{A(sol)} = \mu^0_{A(sol)} + RT \cdot \ln a_{A(sol)} ; \; \mu_{B(sol)} = \mu^0_{B(sol)} + RT \cdot \ln a_{B(sol)}$$

Având în vedere relatiile (1.13), (1.14 si (1.15) rezultă:

$$\mu^0_{A(cr)} = \mu^0_{A(sol)} + RT \cdot \ln a_{A(sol\,sat.)}$$

$$\mu^0_{B(cr)} = \mu^0_{B(sol)} + RT \cdot \ln a_{B(sol\,sat.)}$$

deoarece $a_{A_{(cr)}} = a_{B_{(cr)}} = 1$ și logaritmii respectivi se anulează.

De aici se obține:

$$a_{A(sol\,sat.)} = \exp\left[\frac{\mu^0_{A(cr)} - \mu^0_{A(sol)}}{RT}\right] \text{ și } a_{B(sol\,sat.)} = \exp\left[\frac{\mu^0_{B(cr)} - \mu^0_{B(sol)}}{RT}\right]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducând aceste expresii ale activităților celor doi componenți în soluția saturată în raport cu fiecare dintre ei, în constanta de echilibru din relația (1.17) se obține:

$$K = \frac{a_{A(sol\ sat)}}{a_{B(sol\ sat)}} = \exp\left[\frac{(\mu^0_{A(cr)} - \mu^0_{A(sol)}) - (\mu^0_{B(cr)} - \mu^0_{B(sol)})}{RT}\right] \qquad (1.18)$$

deoarece activitățile celor doi componenți în faza solidă cristalină sunt egale cu unitatea.

Rezultă că valoarea constantei de echilibru este egală cu raportul activităților termodinamice ale componenților A și B în soluțiile lor saturate. Dacă valorile coeficienților de activitate ale componenților în soluție sunt egale, atunci constanta de echilibru este egală și cu raportul solubilităților componenților respectivi:

$$K = \frac{S_A}{S_B} \qquad (1.19)$$

Sa considerăm acum cazul când soluția este saturată numai în raport cu componentul A iar B este microcomponent. În acest caz, ținând cont de relațiile (1.15) și (1.16), expresia constantei de echilibru din (1.17) devine:

$$K = \frac{x_B \cdot f_B \cdot m_{A(sol\ sat)} \cdot \gamma_{A(sol\ sat)}}{x_A \cdot f_A \cdot m_B \cdot \gamma_B} \qquad (1.20)$$

Având în vedere că B este în microconcentrații, $x_A \cong 1$ și $f_A \cong 1$, deci:

$$K = x_B \cdot \frac{m_{A(sol\ sat)}}{m_B} \cdot \frac{\gamma_{A(sol\ sat)}}{\gamma_B} \cdot f_B \qquad (1.21)$$

Notând: $x_B \cdot \frac{m_{A(sol\ sat)}}{m_B} \cdot \frac{\gamma_{A(sol\ sat)}}{\gamma_B} = D_0$ (1.22)

se obține: $K = D_0 \cdot f_B$ (1.23)

D_o fiind după A. Ratner constanta "adevărată" de fracționare. Ca și constanta K, D_0 depinde de temperatură, dar în plus, mai depinde și de activitatea termodinamică a microcomponentului în faza solidă. Coeficientul de activitate al microcomponentului în faza solidă, f_B este constant deoarece, în condițiile în care B este în microconcentrații, soluția solidă se supune legii lui Henry.

Constanta de echilibru K se poate scrie și în forma următoare:

$$K = \frac{x_B \cdot m_{A(sol\ sat)}}{x_A \cdot m_A} \cdot \frac{\gamma_{A(sol\ sat)}}{\gamma_B} \cdot \frac{f_B}{f_A}$$

sau notând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{x_B \cdot m_{A(sol\ sat)}}{x_A \cdot m_B} = D$$

rezultă $$K = D \cdot \frac{\gamma_{A(sol\ sat)}}{\gamma_B} \cdot \frac{f_B}{f_A} \qquad (1.24)$$

unde D este coeficientul de distribuție, el fiind dependent de temperatură dar și de compoziția soluției, deoarece coeficienții termodinamici de activitate depind atât de temperatură cât și de compoziția soluției, pe când constanta de echilibru depinde numai de temperatură.

În cazul soluțiilor ideale, coeficienții de activitate sunt egali cu unitatea deci, D = K și depinde doar de temperatură.

Când B este în microconcentrații se poate presupune $x_A \cong 1$ și atunci:

$$D = \frac{x_B \cdot m_{A(sol.sat.)}}{m_B} \qquad (1.25)$$

Din această expresie a lui D se poate deduce legea de distribuție a microcomponentului în forma dată de Henderson-Kracek (relația 1.6).

Notând cu $M_{B(cr)}$ și $M_{A(cr)}$ masele moleculare ale componenților B și respectiv A în faza solidă cristalină, fracția molară a microcomponentului B în cristale va fi:

$$x_B = \frac{\frac{x}{M_{B(cr)}}}{\frac{x}{M_{B(cr)}} + \frac{y}{M_{A(cr)}}}$$

unde x și y reprezintă masa de micro- și respectiv macrocomponent din faza solidă cristalină. Dar în ipoteza că B este în microconcentrații $\frac{x}{M_{B(cr)}} << \frac{y}{M_{A(cr)}}$ și deci

$$x_B \cong \frac{x}{M_{B(cr)}} \cdot \frac{M_{A(cr)}}{y} \qquad (1.26)$$

Raportul concentrațiilor molale ale componenților A si B în soluție este egal cu raportul numerelor de moli din cei doi componenți:

$$\frac{m_{A(sol\ sat)}}{m_B} = \frac{\frac{y_0 - y}{M_{A(sol\ sat)}}}{\frac{x_0 - x}{M_{B(sol)}}} = \frac{y_o - y}{M_{A(sol\ sat)}} \cdot \frac{M_{B(sol)}}{x_0 - x} \qquad (1.27)$$

unde x_0 și y_0 reprezintă cantitățile totale de micro și respectiv macrocomponent din sistem iar $M_{B(sol)}$ și $M_{A(sol\ sat.)}$ sunt masele moleculare respective în soluție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducând pe x_B din (1.26) și raportul $\frac{m_{A(sol.sat.)}}{m_B}$ din (1.27) în (1.25) se obține:

$$D = \frac{x}{y} \cdot \frac{M_{A(cr)}}{M_{B(cr)}} \cdot \frac{y_0 - y}{x_0 - x} \cdot \frac{M_{B(sol)}}{M_{A(sol.sat.)}} \qquad (1.28)$$

Dacă nu au loc procese de asociere și de disociere în cele două faze, deci cei doi componenți se găsesc în aceeași formă chimică în cele două faze, atunci evident $M_{A(cr)} = M_{A(sol.sat.)}$ și respectiv $M_{B(cr)} = M_{B(sol)}$.

În acest caz relația (1.28) devine:

$$D = \frac{x}{y} \cdot \frac{y_0 - y}{x_0 - x} \text{ sau } \frac{x}{y} = D \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y}$$

relație identică cu (1.6).

Aceste relații sunt aplicabile la distribuția microcomponentului în toate tipurile de cristale mixte cu singura condiție ca B să fie în microconcentrații în sistem.

1.5 Factori care influențează distribuția de echilibru în procesele de coprecipitare

1.5.1 Influența temperaturii

Relația (1.24) se poate scrie sub forma:

$$D = K \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{f_A}{f_B} \qquad (1.29)$$

Dacă faza cristalină este o soluție solidă diluată, adică B este în microconcentrații, atunci fracția molară a macrocomponentului tinde către unitate și conform (1.15) și coeficientul de activitate al macrocomponentului în cristale tinde la unitate. Deci $f_A \cong 1$ și, în condițiile standard definite anterior, avem:

$$D = \frac{K}{f_B} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \qquad (1.30)$$

Variația cu temperatura a constantei de echilibru K este dată de relația (1.18) care poate fi scrisă în forma:

$$K = \exp\left[\frac{(\mu^0_{B(sol)} - \mu^0_{B(cr)}) - (\mu^0_{A(sol)} - \mu^0_{A(cr)}}{RT}\right] \qquad (1.31)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care $(\mu^0_{B(sol)} - \mu^0_{B(cr)})$ reprezintă variația potențialului chimic la dizolvarea unui mol de component B într-o soluție lichidă ideală cu molalitatea $m_B = 1$ iar diferența $(\mu^0_{A(sol)} - \mu^0_{A(cr)})$ este variația de potențial chimic la dizolvarea unui mol de component A într-o soluție ideală cu molalitatea $m_A = 1$. Prin urmare, numărătorul exponentului reprezintă variația de potențial chimic în procesul de schimb al unui mol de macrocomponent A dintr-o soluție ideală cu un mol de microcomponent B din soluția lichidă. Dacă presupunem că pentru două substanțe izomorfe A și B, termenii entropici ai potențialelor chimice ale celor doi componenți A și B sunt egali, atunci variația de potențial chimic în acest proces este egală cu variația de entalpie standard. Într-adevăr, dacă pentru oricare component "i":

$$\mu_i^0 = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0 \qquad (1.32)$$

iar $\Delta S^0_{A(cr)} = \Delta S^0_{B(cr)}$ și $\Delta S^0_{A(sol)} = \Delta S^0_{B(sol)}$, atunci se obține:

$$(\mu^0_{B(sol)} - \mu^0_{B(cr)}) - (\mu^0_{A(sol)} - \mu^0_{A(cr)}) = (\Delta H^0_{B(sol)} - \Delta H^0_{B(cr)}) - (\Delta H^0_{A(sol)} - \Delta H^0_{A(cr)})$$

În acest caz expresia (1.31) devine:

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta H^0}{RT}\right] \qquad (1.33)$$

în care ΔH^0 reprezintă variația de entalpie standard în procesul de schimb al unui mol de component A din faza cristalină considerată soluție solidă ideală cu un mol de component B din soluția lichidă.

Coeficientul de activitate termodinamică al microcomponentului B în faza solidă, f_B este de asemenea dependent de temperatură. Această dependență se poate deduce din expresiile potențialelor chimice ale microcomponentului B într-o soluție solidă reală (μ'_B) și în una ideală (μ''_B):

$$\mu'_{B(cr)} = \mu^0_{B(cr)} + RT \cdot \ln x_B \cdot f_B$$

$$\mu''_{B(cr)} = \mu^0_{B(cr)} + RT \cdot \ln x_B$$

Făcând diferența acestor potențiale chimice, rezultă imediat:

$$\ln f_B = \frac{\mu'_{B(cr)} - \mu''_{B(cr)}}{RT} \text{ sau:}$$

$$f_B = \exp\left[\frac{\mu'_{B(cr)} - \mu''_{B(cr)}}{RT}\right] \qquad (1.34)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care $(\mu'_{B(cr)} - \mu''_{B(cr)})$ reprezintă variația de potențial chimic la trecerea de la o soluție solidă ideală la una reală. În ipoteza egalității termenilor entropici ai potențialelor chimice în cele două soluții, rezultă:

$$f_B = \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \tag{1.35}$$

în care ΔH reprezintă căldura de dizolvare a unui mol de microcomponent B într-o soluție solidă ideală, în aproximația egalității termenilor entropici ai potențialelor chimice.

Din (1.33) și (1.35) rezultă că atât K cât și f_B depind exponențial de temperatură, iar expresia (1.29) arată că dependența de temperatură a coeficientului de distribuție D se compune din dependența de temperatură a constantei de echilibru K, a coeficientului de activitate termodinamică a microcomponentului în faza solidă cristalină f_B și a raportului coeficienților de activitate ai celor doi componenți în soluția lichidă. Dependența de temperatură a acestui raport al coeficienților de activitate în soluția lichidă este determinată de entalpiile molare parțiale ale celor doi componenți în soluție.

Tabelul 1-3. *Variația coeficientului de distribuție D cu temperatura*

Sisteme	Temperatura (^{0}C)	D
$BaCrO_4$-$RaCrO_4$-H_2O	34.5	20.19
	56.1	14.37
	100.4	2.37
$Pb(NO_3)_2$-$Ra(NO_3)_2$-H_2O	0	2.06
	25	2.47
	100	2.83
$Ba(CH_3COO)_2$-$Ra(CH_3COO)_2$-H_2O	50	0.96
	75	0.92
	100	0.89

Ținând cont de toate aceste dependențe de temperatură se poate afirma că variația coeficientului de distribuție D cu temperatura este complexă și nu este aceeași pentru toate sistemele. În majoritatea cazurilor, D scade cu creșterea temperaturii dar există numeroase alte cazuri când D crește cu creșterea temperaturii sau rămâne practic neschimbat. În unele sisteme se manifestă o variație

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai complicată funcție de temperatură. Datele experimentale confirmă aceste concluzii teoretice privitoare la dependența coeficientului de distribuție D de temperatură. Pentru exemplificare, în tabelul 1-3 sunt prezentate trei sisteme în care D variază diferit cu temperatura.

1.5.2 Influența compoziției fazei lichide

Dependența coeficientului de distribuție D de compoziția fazei lichide poate fi exprimată prin "regula lui Hlopin" stabilită empiric pe baza a numeroase date experimentale. Ea se poate formula astfel:

"La modificarea compoziției fazei lichide, coeficientul de distribuție rămâne practic neschimbat dacă raportul activităților termodinamice ale ionilor de macro și microcomponent rămâne constant. Dacă însă modificarea compoziției fazei lichide determină o variație inegală a activităților termodinamice ale ionilor de macro și microcomponent datorită unor procese de complexare sau formare a unor compuși nedisociați sau, eventual, din alte cauze, și dacă are loc predominant o descreștere a activității termodinamice a macrocomponentului, adică raportul activităților termodinamice ale ionilor de macro și respectiv microcomponent scade, atunci valorile constantelor K_H și D cresc, în caz contrar aceste valori scad."

Valoarea constantei K_H variază de asemenea când concentrația totală a macrocomponentului în soluție, suferă o modificare, ea scade cu creșterea concentrației macrocomponentului și crește când această concentrație se micșorează, variația fiind aproximativ invers proporțională.

Dacă în soluție se adaugă o substanță ce are același anion ca și macrocomponentul atunci, în cazul cocristalizării izomorfe, valoarea lui K_H crește iar valoarea lui D rămane practic constantă. De exemplu, în cazul distribuției radiului între cristale și soluție de bromură de bariu, în prezența acidului bromhidric, valoarea lui K_H crește comparativ cu valoarea măsurată în absența acidului bromhidric, deoarece scade concentrația relativă și activitatea termodinamică a macrocomponentului. În același timp, coeficientul de distribuție D rămâne practic neschimbat, deoarece HBr exercită același efect de salefiere ("salting-out") atât asupra $BaBr_2$ cât și asupra $RaCl_2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.5.4 Efectul celui de-al doilea microcomponent

Dacă soluția conține doi microcomponenți care nu interacționează între ei și înglobarea lor în rețeaua cristalină a macrocomponentului nu modifică numărul defectelor acestei rețele, distribuția lor între soluție și faza solidă cristalină are loc independent, ca și cum fiecare microcomponent s-ar distribui singur în sistemul respectiv. Această distribuție este foarte bine ilustrată de datele prezentate în tabelul 1-5

Tabelul 1-5: *Distribuția radiului și a RaD (izotopul plumbului) între soluție și cristale de $BaCl_2$ la 0 °C*

Concentrația microcomponenți ($mol \cdot L^{-1}$)	K_H(RaD)	K_H(Ra)	D(RaD)	D(Ra)
RaD:10^{-11}; Ra:0	172	-	19.1	-
RaD:10^{-11}; Ra:10^{-12}	174	46.4	19.3	5.18
RaD:0; Ra:10^{-12}	-	48.3	-	5.39

În cazul în care cationul celui de-al doilea microcomponent este în altă stare de oxidare decât macrocomponentul, înglobarea lui în rețeaua cristalină a acestuia din urmă determină formarea de noi defecte ale rețelei ceea ce va afecta valoarea coeficientului de distribuție al primului microcomponent. De exemplu, în cazul distribuției Th.B. între soluție și cristale de clorură de sodiu, coeficientul de distribuție D scade în prezența unor microconcentrații de ioni Ca^{2+}.

1.5.5 Influența solubilității relative a micro- si macrocomponentului

Mult timp s-a crezut că posibilitatea cocristalizării izomorfe este determinată de raportul solubilităților micro- și macrocomponentului. Aceasta s-a dovedit a fi adevărat doar într-o primă aproximație. De cele mai multe ori are loc îmbogățirea fazei solide în microcomponent (D > 1) dacă solubilitatea sa este mai mică decât aceea a macrocomponentului. În cazul când solubilitatea microcomponentului este mai mare decât cea a macrocomponentului, cel mai adesea faza solidă devine mai saracă în microcomponent decât faza lichidă (D < 1). Studii sistematice referitoare la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

această problemă au arătat însă că această corelație nu este nici pe departe general valabilă. De exemplu, o concentrare puternică a radiului în faza solidă cristalină (D = 10) are loc în procesul de cocristalizare a bromurilor de bariu și radiu cu toate că raportul solubilităților $BaBr_2$ / $RaBr_2$ este doar 1,91; pe când în cazul sulfaților respectivi acest raport este de 2,43 si cu toate acestea, coeficientul de cristalizare este de peste cinci ori mai mic (D = 1,8). Mai mult, în cazul azotaților, cel de radiu este mai solubil decât cel de bariu (raportul solubilităților este 0,83) și cu toate acestea în procesul de cocristalizare a azotaților, radiul se concentrează totuși în faza cristalină (D = 1,6). Aceste date demonstrează clar că, deși în majoritatea cazurilor, solubilitatea relativă determină procesul de coprecipitare, relația dintre acesta și coeficientul de cristalizare D este mult mai complexă datorită influenței altor factori, cum ar fi: coeficienții de activitate în faza lichidă, proprietățile termodinamice ale cristalelor mixte, abaterile acestora de la idealitate, etc. Deci, se poate afirmă că nu există o relație de dependență simplă între valorile coeficienților de cristalizare D și solubilitatea relativă a substanțelor participante la procesul de cocristalizare.

1.6 Cinetica proceselor de coprecipitare

1.6.1 Distribuția eterogenă a microcomponentului între faza solidă cristalină și soluție

Caracterul distribuției microcomponentului în faza solidă formată dintr-un macrocomponent, dintr-o soluție ce conține acest microcomponent, depinde de cinetica formării precipitatului și de posibilitățile de antrenare a microcomponentului de către acesta în cursul formării centrilor de cristalizare, al creșterii cristalelor precum și al proceselor de recristalizare. Când difuzia microcomponentului în cristal nu este suficient de rapidă, stabilirea echilibrului termodinamic de distribuție este doar un caz limită al distribuției mai generale, de neechilibru. Așa cum s-a arătat anterior (paragraful 1.3.5), starea de echilibru termodinamic de distribuție se realizează doar în anumite condiții, bine definite, de formare a precipitatului: formarea de cristale de macrocomponent din soluții suprasaturate ce conțin microcomponentul, sub agitare intensă a soluției, adică în condiții în care se produce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

recristalizarea multiplă a precipitatului de macrocomponent din soluția ce conține microcomponentul.

Atunci când are loc o cristalizare lentă și o creștere treptată a cristalelor, se poate stabili un echilibru real doar între stratul superficial al cristalului și soluție la un moment dat al procesului de cristalizare. deoarece concentrația microcomponentului în soluție variază continuu, distribuția microcomponentului în cristale va fi neuniformă.

Să considerăm un cristal de macrocomponent care crește foarte lent într-o soluție saturată ce conține și microcomponentul. În orice moment al procesului de creștere, între stratul superficial al cristalului și soluție are loc un schimb de ioni datorita căruia pe suprafața cristalului, alături de ionii macrocomponentului, se vor depune și ioni ai microcomponentului, proporțional cu concentrația lor în soluție. Dacă procesul de creștere este suficient de lent, pentru ca între soluție și stratul superficial al cristalului să se poată stabili un echilibru, atunci, pentru fiecare strat superficial al cristalului este valabilă o ecuație de distribuție de tip Henderson-Kracek:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y} \qquad (1.38)$$

în care: dx - cantitatea de microcomponent din stratul superficial elementar al cristalului;

dy - cantitatea de macrocomponent din stratul superficial elementar al cristalului;

x_0 și y_0 - cantitățile totale de micro- și respectiv macrocomponent din sistem;

x și y - cantitățile de micro- și respectiv macrocomponent care, până la momentul respectiv, au trecut în cristale;

λ - coeficientul de cristalizare.

După ce s-a încheiat formarea primului strat elementar va începe formarea celui de-al doilea. Între acest nou strat și soluție se stabilește iarăși un echilibru real deoarece schimbul de ioni între straturile diferite ale cristalului practic nu se produce din cauza absenței procesului de difuzie și probabilității foarte mici a recristalizării. În aceste condiții, distribuția microcomponentului în cristal va fi determinată în primul rând de valoarea numerică a constantei λ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care $\lambda = 1$ (cazul distribuției izotopilor), concentrația microcomponentului va fi aceeași pentru toate straturile și distribuția sa în cristal va fi omogenă. Dacă însă $\lambda \neq 1$, cristalele care se formează nu vor mai fi omogene. Pentru $\lambda > 1$ concentrația microcomponentului în stratul superficial al cristalului în curs de formare va fi maximă la începutul cristalizării. Straturile elementare care se vor forma ulterior vor fi mai sărace în microcomponent întrucât procesul de cristalizare duce la micșorarea treptată a concentrației sale în soluție. Vor rezulta deci cristale în care concentrația microcomponentului va scădea de la centru spre periferia cristalului.

Situația va fi inversă dacă $\lambda < 1$. În acest caz vor rezulta cristale în care concentrația microcomponentului va crește de la centru spre periferia cristalului.

Prin integrarea ecuației (1.38) se poate obține relația care descrie distribuția microcomponentului între cristale și soluție la un moment dat al procesului de cristalizare. În acest scop se separă variabilele:

$$\frac{dx}{x_0 - x} = \lambda \cdot \frac{dy}{y_0 - y} \text{ și } \int \frac{dx}{x_0 - x} = \lambda \cdot \int \frac{dy}{y_0 - y} \text{ adică:}$$

$$\ln(x_0 - x) = \lambda \cdot \ln(y_0 - y) + const \qquad (1.39)$$

Constanta de integrare se determină din condițiile limită și anume în momentul inițial: $t = 0$, $x = 0$ și $y = 0$ deci:

$$\ln x_0 = \lambda \cdot \ln y_0 + const$$

și $$const = \ln x_0 - \lambda \cdot \ln y_0$$

Introducând această valoare a constantei de integrare în (1.39) se obține:

$$\ln(x_0 - x) = \lambda \cdot \ln(y_0 - y) + \ln x_0 - \lambda \cdot \ln y_0$$

sau $$\ln(x_0 - x) - \ln x_0 = \lambda \cdot [\ln(y_0 - y) - \ln y_0]$$

de unde rezultă:

$$\ln \frac{x_0}{x_0 - x} = \lambda \cdot \ln \frac{y_0}{y_0 - y} \qquad (1.40)$$

Această ecuație a fost obținută de H.A. Doerner și W.M. Hoskins și reprezintă expresia așa numitei legi logaritmice de distribuție a microcomponentului în cristalele de macrocomponent, lege care se poate formula astfel:

"Logaritmul raportului dintre concentrațiile microcomponentului în soluție înainte și după cristalizare, împărțit la logaritmul raportului dintre concentrațiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

macrocomponentului în soluție înainte și după cristalizare, este o mărime constantă pentru un sistem dat și la temperatură dată."

Această lege de distribuție scrisă și în forma:

$$\frac{\ln \frac{x_0}{x_0 - x}}{\ln \frac{y_0}{y_0 - y}} = \lambda \qquad (1.41)$$

se mai numește și legea de distribuție Doerner-Hoskins sau legea de distribuție logaritmică.

Ca și distribuția de echilibru exprimată prin legea Henderson-Kracek, și distribuția logaritmică este un caz limită. În cazul în care distribuția microcomponentului are loc în condiții în care soluția este în echilibru termodinamic cu întreaga masă a cristalelor, coeficientul de cristalizare D rămâne constant, pe când în condițiile în care are loc distribuția logaritmică, rămâne constant coeficientul de cristalizare λ. În figura 1-2 este prezentată variația coeficienților distribuției de echilibru și respectiv logaritmice, pentru cocristalizarea radiului cu bromură de bariu.

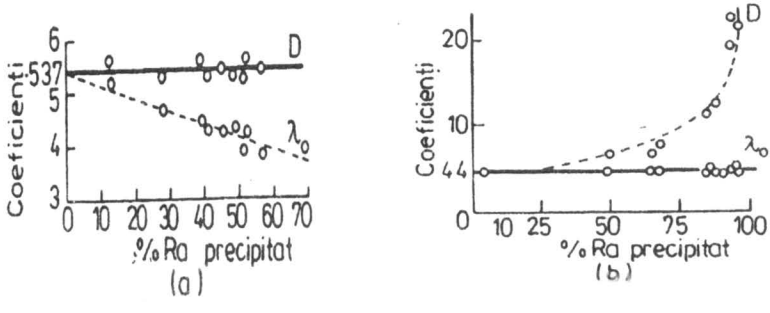


Fig. 1-2 *Distribuția radiului între soluție și cristale de bromură de bariu*
a) cristalizarea din soluții suprasaturate de $BaBr_2$ sub agitare intensă;
b) cristalizarea prin evaporare lentă a soluției de $BaBr_2$

În primul caz (Fig. 1-2a) cocristalizarea radiului cu bromură de bariu a fost efectuată din soluție suprasaturată sub agitare intensă, adică în condițiile în care se realizează echilibrul termodinamic de distribuție și deci rezultă D constant.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În al doilea caz (Fig. 1-2b) cocristalizarea s-a realizat prin evaporarea lentă a soluției adică în condițiile în care are loc distribuția logaritmică, fiind constant coeficientul de cristalizare λ.

1.6.2 Tratarea cinetică mai generală a proceselor de coprecipitare

După cum s-a menționat în paragraful precedent, atât distribuția uniformă de echilibru, cât și cea logaritmică sunt cazuri limită care se realizează doar în anumite condiții experimentale. O expresie mai generală a legii de distribuție se poate obține pe baza cineticii formării, creșterii cristalelor și proceselor de recristalizare. Înglobarea microcomponentului și redistribuirea lui în cristale are loc în toate etapele formării precipitatului - generarea centrilor de recristalizare, creșterea cristalelor și recristalizarea lor.

Deoarece centrii de cristalizare au dimensiuni microscopice, de ordinul 1-10nm, cantitățile de microcomponent înglobate în cristal în etapa de generare a acestor centri nu afectează decât în prea mică măsură distribuția finală a microcomponentului între macrocristale și soluție.

Pentru etapa de creștere a cristalelor, coprecipitarea va fi descrisă de o ecuație generală de forma:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x,y) \cdot F(c_{sol}) \qquad (1.42)$$

unde x și y reprezintă cantitățile de micro și respectiv macrocomponent din cristale; $\lambda(x,y)$ este coeficientul de distribuție a microcomponentului între stratul de soluție adiacent la suprafața fazei solide și cristal, la un moment de timp t; $F(c_{sol})$ este o funcție dependentă de concentrația medie a microcomponentului în soluție c_{sol} și care este egală cu c'_{sol} concentrația reală a microcomponentului în stratul de soluție adiacent la suprafața cristalului, adică $F(c_{sol}) = c'_{sol}$

Forma explicită a funcțiilor $\lambda(x,y)$ și $F(c_{sol})$ depinde de condițiile în care are loc precipitarea: viteza de deplasare a particulelor de microcomponent din interiorul soluției către suprafața cristalului v_{sol}; viteza cu care particulele de microcomponent trec interfața cristal / soluție v_{int}, viteza de migrare (difuzie) a microcomponentului în interiorul fazei solide v_{cr}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul general aceste funcții care descriu distribuția microcomponentului sunt complicate și doar introducând anumite restricții ele pot fi exprimate în forme mai simple. În cele ce urmează vom considera trei cazuri limită de formare și creștere a cristalelor.

1.6.2.1 Cristalizarea controlată cinetic

Controlul cinetic al procesului de cristalizare se definește prin conditiile:

$v_{sol} >> v_{int} >> v_{cr} = 0$ și în acest caz $c'_{sol} = c_{sol}$.

Viteza de deplasare a particulelor de microcomponent din soluție către suprafața cristalului este mult mai mare decât viteza de trecere prin interfața cristal / soluție iar în interiorul cristalelor viteza de difuzie este practic neglijabilă. De asemenea, concentrația microcomponentului în stratul lichid de la suprafața cristalului este practic egală cu concentrația sa medie din întreaga soluție. În acest caz ecuația generală (1.42) capătă forma:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x,y) \cdot c_{sol} \qquad (1.43)$$

Creșterea cristalului în soluția ce conține microcomponentul se produce prin depunerea pe fețele lui a unor straturi polimoleculare S de macrocomponent. Microcomponentul este antrenat de stratul S în cursul depunerii sale pe suprafața cristalului. După depunerea stratului S, peste el urmează depunerea unui alt strat A care se va lega de stratul S prin forțe de adsorbție secundară, moleculară sau ionică. Se va produce apoi un schimb de microcomponent (adsorbție primară de schimb) între straturile S și A într-un interval de timp τ, schimb ce se va întrerupe după timpul τ prin depunerea unui alt strat S' care va acoperi straturile precedente. Redistribuirea microcomponentului, ca rezultat al schimbului ce se produce în intervalul τ între straturile S și A duce la modificarea concentrației microcomponentului în stratul S. Dacă τ este suficient de lung pentru a se stabili un echilibru în așa numitul "regim cinetic de echilibru" atunci, dacă tăria ionică a soluției, activitatea microcomponentului în soluție și alți parametri rămân constanți, coeficientul $\lambda(x,y)$ este și el constant. În aceste condiții, la concentrație constantă a macro- și microcomponentului în soluție (soluția saturată în raport cu ambii componenți) integrarea ecuației (1.43) duce la următoarea relație:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{x}{y} = \lambda_0 \cdot c_{sol} \qquad (1.44)$$

Dacă însă concentrația macrocomponentului rămâne constantă (soluția este saturată în macrocomponent) dar concentrația microcomponentului c_{sol} descreşte în timp, atunci integrarea ecuației (1.43) duce la o ecuație exponențială numită ecuația lui Schlundt. În acest scop, concentrația microcomponentului în soluție c_{sol} se poate înlocui cu mărimea echivalentă $(x_0 - x)/V$ în care V este volumul soluției. Acest volum se poate exprima de asemenea prin raportul dintre numărul de moli de macrocomponent din soluție şi concentrația molară a macrocomponentului în soluție c_m: $V = \frac{y_0 - y}{c_m} = \frac{y_1}{c_m}$

Rezultă că: $c_{sol} = \frac{(x_0 - x)}{y_1 / c_m}$ iar ecuația (1.43) devine:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x,y) \cdot \frac{(x_0 - x)}{y_1 / c_m} \qquad (1.45)$$

iar prin separarea variabilelor:

$$\frac{dx}{x_0 - x} = \lambda(x,y) \cdot \frac{dy}{y_1 / c_m} \text{ sau } -\frac{d(x_0 - x)}{(x_0 - x)} = \lambda(x,y) \cdot \frac{dy}{y_1 / c_m}$$

Dacă precipitarea este suficient de lentă pentru ca în orice moment de timp t să se realizeze echilibrul în regimul cinetic de echilibru între cristal şi stratul de lichid adiacent la suprafața cristalului, atunci $\lambda(x,y)$ este o constantă pe care o notăm λ_0 şi prin integrare se obține:

$$-\ln(x_0 - x) = \lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m} + const$$

Pentru determinarea constantei de integrare folosim condiția inițială: pentru $x = 0$ şi $y = 0$ deci:

$$-\ln x_0 = const$$

de unde: $\ln \frac{x_0}{x_0 - x} = \lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m}$ sau: $\ln \frac{(x_0 - x)}{x_0} = -\lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m}$

care se mai poate scrie:

$$\ln\left[1 - \frac{x}{x_0}\right] = -\lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m}$$

care se poate scrie şi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$1 - \frac{x}{x_0} = \exp\left[-\lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m}\right]$$

din care rezultă forma finală a ecuației lui Schlundt:

$$x = x_0 \cdot \left[1 - \exp(-\lambda_0 \cdot \frac{y}{y_1 / c_m})\right] \qquad (1.46)$$

Dacă sunt variabile ambele cantități din soluție, adică atât cea de microcomponent cât și cea de macrocomponent, în aceleași condiții de evaporare lentă și eliminare izotermă a suprasaturării, din ecuația (1.45) se obține:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x,y) \cdot c_{sat} \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y}$$

în care c_{sat} este concentrația macrocomponentului în soluția sa saturată: $c_{sat} = c_m$

Separând variabilele avem:

$$\frac{d(x_0 - x)}{(x_0 - x)} = \lambda \cdot \frac{d(y_0 - y)}{(y_0 - y)} \text{ în care } \lambda = \lambda(x,y) \cdot c_{sat}$$

Prin integrare rezultă:

$$\ln(x_0 - x) = \lambda \cdot \ln(y_0 - y) + const$$

iar din condiția inițială: $x = 0 \Rightarrow y = 0$, se obține constanta de integrare:

$$\ln x_0 - \lambda \cdot \ln y_0 = const$$

Se obține astfel:

$$\ln(x_0 - x) = \lambda \cdot \ln(y_0 - y) + \ln x_0 - \lambda \cdot \ln y_0$$

care devine:

$$\ln \frac{x_0 - x}{x_0} = \lambda \cdot \ln \frac{(y_0 - y)}{y_0}$$

sau: $\ln \frac{x_0}{x_0 - x} = \lambda \cdot \ln \frac{y_0}{(y_0 - y)}$

adică ecuația Doerner-Hoskins (1.40).

În condiții reale de coprecipitare nu întotdeauna se realizează echilibrul "în regim cinetic de echilibru" în intervalul de timp τ dintre depunerea pe suprafața cristalului a două straturi succesive, de aceea aceste relații au un caracter limitat fiind valabile numai în cazul unor coprecipitări suficient de lente.

1.6.2.2 Cristalizarea controlată prin difuzia în soluție

Controlul prin difuzie al procesului de cocristalizare se definește prin condițiile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$v_{int} >> v_{sol} >> v_{cr} = 0$ şi deci $c'_{sol} \neq c_{sol}$

În acest caz, transportul microcomponentului din soluție pe suprafața cristalului este limitat de procesul de difuzie în faza lichidă, viteza cu care microcomponentul traversează interfața cristal / soluție fiind mult mai mare decât viteza cu care microcomponentul este transportat din soluție către interfață iar viteza de difuzie a microcomponentului în faza solidă este neglijabilă. $\lambda(x,y) = \lambda_0$ este o constantă. Procesul de transport prin soluție este însoțit și de fenomene de convecție și prin urmare numai într-un strat de soluție de grosime δ variația de concentrație este datorată doar difuziei.

Pentru o soluție supusă agitării mecanice, dacă timpul în care se stabilește un curent staționar este mai mic decât cel în care concentrația microcomponentului în soluție se modifică apreciabil, adică la suprasaturări nu prea ridicate, ecuația (1.43) poate fi scrisă în forma:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda_0 \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y} \cdot \frac{1}{[\lambda_0 + (1-\lambda_0)] \cdot e^{-\Delta}} \qquad (1.47)$$

unde Δ este egal cu $\frac{v_j \cdot \delta}{D_i}$ în care v_j este viteza liniară de creștere a suprafeței cristalului iar D_i este coeficientul de difuzie al microcomponentului în soluție. Integrarea ecuației (1.47) în condiții de suprasaturare constantă duce la expresia:

$$\ln \frac{x_0}{(x_0 - x)} = \frac{\lambda_0}{(1-\lambda_0) \cdot e^{-\Delta} + \lambda_0} \cdot \ln \frac{y_0}{(y_0 - y)} \qquad (1.48)$$

Pentru $\delta = 0$ această expresie se transformă în (1.40) adică în acest caz limită se obține din nou ecuația Doerner-Hoskins.

1.6.2.3 Cristalizarea controlată prin difuzia în cristal

Acest tip de cristalizare poate fi definit prin condițiile:

$v_{sol} >> v_{int} >> v_{cr} > 0$ şi deci $c'_{sol} = c_{sol}$

În acest caz, viteza transportului microcomponentului din soluție către suprafața fazei solide este mult mai mare decât viteza cu care acesta se încorporează în stratul superficial de cristal din faza solidă. De asemenea, viteza de difuzie a microcomponentului în faza solidă este substanțial diferită de zero. Concentrația microcomponentului la interfața cristal / soluție este egală cu concentrația sa medie din soluție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă ne limităm doar la cazul în care fiecare strat proaspăt depus pe suprafața cristalului intră în echilibru termodinamic atât cu stratul precedent cât și cu soluția, atunci cinetica proceselor de distribuție este descrisă de ecuațiile (1.38) și (1.40).

Tratarea unor cazuri mai generale nu prezintă interes practic și nu va fi abordată aici.

1.7 Distribuția microcomponentului între faza solidă și topitură

Distribuția microcomponentului între topitură și faza solidă are loc după legea Hlopin conducând la distribuția uniformă și nu la una logaritmică. Prin urmare, echilibrul termodinamic în astfel de sisteme se stabilește rapid. Valoarea coeficientului de distribuție D pentru un sistem dat este independentă de cantitatea de fază solidă formată în timp ce valoarea constantei λ din ecuația Doerner-Hoskins crește continuu odată cu creșterea cantității de fază solidă, după cum se poate constata din figura 1-3.

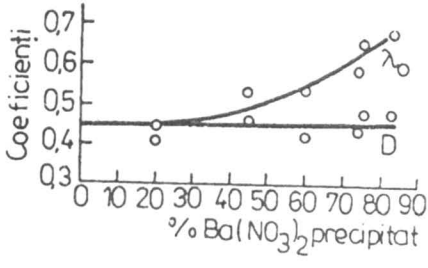


Fig. 1-3. *Dependența constantelor D și λ de cantitatea de fază solidă separată din topitura de $Ba(NO_3)_2$ ce conține în microconcentrații $Ra(NO_3)_2$*

Nu a fost pusă în evidență nici o distribuție logaritmică nici chiar în cazul formării fazei solide din topituri prin micșorarea temperaturii fără agitare mecanică.

Echilibrul topitură-cristale se stabilește în timp iar valoarea constantă a coeficientului D nu se atinge instantaneu. Relația dintre valoarea de echilibru D_e a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

coeficientului de distribuție și valoarea sa D la un moment dat de timp t este dată de relația empirică a lui Klohman:

$$D_\infty = \frac{D}{[1 - e^{-at}(1 + \frac{D}{c})]} \qquad (1.49)$$

unde $a = \alpha + \beta$ în care α este o constantă empirică ce caracterizează probabilitatea transferului unei particule de microcomponent din faza solidă, în topitură, în unitatea de timp; β este tot o constantă empirică ce caracterizează probabilitatea transferului invers, din topitură în faza solidă. $c = \frac{1-y}{y}$ reprezintă raportul fracțiilor de macrocomponent în topitură și respectiv în cristale. Modificarea activității termodinamice a componenților din faza lichidă influențează valorile coeficientului D. Când în topitură se adaugă substanțe care formează cu microcomponentul combinații complexe, adică substanțe care micșorează concentrația activă a microcomponentului, coeficientul D scade. De exemplu, coeficientul D pentru sistemul $Pb(Ra)Cl_2$-NaCl la 440^0 - 490^0C este 0,85 în timp ce pentru sistemul $Pb(Ra)Cl_2$-$CaCl_2$ la 420^0 - 470^0C este doar 0,34. Aceasta se explică prin faptul că $RaCl_2$ formează cu $CaCl_2$ o combinație complexă mai stabilă decât cea pe care o dă $PbCl_2$ cu $CaCl_2$ și ambele aceste combinații complexe sunt mai stabile decât cele care se obțin cu NaCl.

Când scade concentrația activă a macrocomponentului, coeficientul D crește. De exemplu, în sistemul LaF_3-RaF_2-MeF (unde Me = K, Rb), ca urmare a formării complexului $MeLaF_4$, la trecerea de la K la Rb, al cărui complex este mai stabil, valoarea lui D crește.

Pentru majoritatea sistemelor studiate, coeficientul de distribuție D este subunitar adică în sistemele cristale / topitură microcomponentul se concentrează în topitură.

Pe baza numeroaselor date experimentale acumulate, se poate trage concluzia că distribuția microcomponentului în sistemele cristale / topitură se supune acelorași legi de distribuție ca și în sistemele cristale / soluție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.8 Aplicații ale proceselor de cocristalizare în radiochimie

Studiul diferitelor procese de cocristalizare a avut un rol important în dezvoltarea radiochimiei. Printre domeniile în care se utilizează în prezent procesele de cocristalizare în radiochimie pot fi menționate:

- separarea și purificarea elementelor radioactive din amestecuri complexe;
- obținerea de noi elemente radioactive și izotopi radioactivi;
- stabilirea naturii chimice a produșilor radioactivi care rezultă în diverse procese nucleare;
- stabilirea compoziției și structurii moleculare a compușilor elementelor radioactive, prezenți în sistemele studiate in ultramicroconcentrații;
- reprocesarea chimică a combustibililor nucleari;
- prelucrarea unor deșeuri radioactive, etc.

Să analizăm câteva exemple în acest sens.

După cum se știe, apariția radioactivității ca știință este legată de descoperirea radiului. Încă din primele sale cercetări în acest domeniu, Marie Curie a observat că unele minereuri de uraniu au o radioactivitate substanțial mai mare ca cea a uraniului pur sau a combinațiilor sale chimice. Prelucrarea chimică a minereurilor de uraniu a dus la descoperirea a două noi elemente radioactive: poloniul și radiul. Acesta din urmă a fost pus în evidență în precipitatele de bariu iar ulterior a fost separat și purificat prin cristalizare fracționată a clorurilor de bariu și radiu. Pornind de la constatarea că radiul, prezent în soluție în microconcentrații, cocristalizează izomorf, practic cu toate sărurile bariului, Marie Curie a ajuns la concluzia că bariul este cel mai apropiat analog al radiului. Descoperirea și studiul proprietăților acestui element radioactiv a impulsionat mult cercetările radiochimice.

Cocristalizarea a fost folosită de O. Hahn în căutarea unui izotop stabil al radiului, existența căruia el o considera destul de probabilă. În acest scop el a prelucrat sute de kilograme de minereu de bariu transformat în clorură de bariu pe care a supus-o unui lung șir de procese de cristalizare fracționată, dar concluzia finală a fost că dacă acest izotop stabil al radiului există, el trebuie să fie în cantități mai mici de 10^{-10} g la 1 g de bariu. Aplicarea unor metode mai moderne de separare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

și analiză au demonstrat ulterior că un asemenea izotop stabil al radiului nu există în natură.

Cercetări similare au fost întreprinse și în scopul căutării unor izotopi ai franciului a cărui existență era presupusă ca analog al cesiului. De asemenea, separarea radiului de bariu prin cristalizare fracționată a avut un rol extrem de important în descoperirea proceselor de fisiune a nucleelor de uraniu. Cunoștințele acumulate în domeniul proceselor de cocristalizare izomorfă a permis stabilirea cu certitudine a naturii chimice a unuia din produșii radioactivi care se formează în cantități microscopice la iradierea uraniului cu neutroni și pe această bază s-a demonstrat că în acest caz are loc un nou tip de transformare nucleară - fisiunea nucleelor de uraniu sub acțiunea neutronilor.

Mai recent cocristalizarea izomorfă a fost folosită în sinteza și studiul unor compuși organometalici ai poloniului tetravalent fiind elaborate metode simple de sinteză a unor compuși de tipul $Po(CH_3)_2I_2$.

Tot folosind cocristalizarea izomorfă au fost puși în evidență compuși chimici ai gazelor rare în particular ai radonului și au fost găsite noi metode de separare a acestor gaze rare.

Procesele de cocristalizare izomorfă și legitățile care le guvernează au și vor avea fără îndoială și în viitor, un rol important în dezvoltarea în continuare a diferitelor domenii ale radiochimiei, atât a celei teoretice cât și a celei aplicative.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 2

ADSORBTIA SUBSTANTELOR RADIOACTIVE

2.1 Clasificarea proceselor de adsorbție

Procesele de adsorbție a substanțelor radioactive din soluții au o importanță deosebită în radiochimie. Datorită concentrațiilor extrem de mici ale acestora în soluții, pierderile determinate de adsorbția pe pereții vaselor, pe filtre, pe precipitatele care se separă din soluții, etc pot avea pondere foarte mare, de mai multe zeci de procente din totalul substanței radioactive cu care se lucrează. Pe de altă parte, procesele de adsorbție sunt larg utilizate pentru separarea și purificarea unor izotopi radioactivi. Primele cercetări sistematice în acest domeniu al adsorbției substanțelor radioactive au fost efectuate de K. Fajans și F. Paneth încă din 1913, cercetări care au dus la stabilirea unor reguli empirice de adsorbție care vor fi prezentate în paragraful următor.

Un prim criteriu de clasificare a proceselor de adsorbție îl constituie natura forțelor de interacțiune dintre substanța adsorbită și adsorbant. Astfel, din acest punct de vedere se face distincție între **adsorbția moleculară** și **adsorbția ionică**. În cazul adsorbției moleculare, substanța adsorbită se fixează pe suprafața adsorbantului prin forțe Van der Waals iar procesul este guvernat de legile lui Langmuir și Freundlich. Ecuația lui Langmuir este de forma:

$$x = x_{\infty} \cdot \frac{c}{c + Be^{-Q/RT}} \qquad (2.1)$$

în care:

x - este numărul de moli de substanță adsorbită din soluția de concentrație c;

x_{∞} - este numărul maxim de moli ce pot fi adsorbiți la saturație;

B - este o constantă pentru un sistem dat;

Q - reprezintă căldura molară de adsorbție;

T - este temperatura absolută (în K);

R - constanta gazelor perfecte.

Unele sisteme în care are loc adsorbția moleculară se supun legii lui Freundlich:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$x = k \cdot c^n \qquad (2.2)$$

în care k este o constantă pentru un sistem dat iar n este de asemenea o constantă egală sau mai mică decât unitatea.

Adsorbția ionică este mult mai frecvent întâlnită decât cea moleculară. În acest caz, între substanța adsorbită și adsorbant se exercită interacțiuni de natură electrostatică, adsorbanții fiind în special precipitate cristaline poroase cum ar fi diferiți hidroxizi, silicagel, materiale schimbătoare de ioni, particule coloidale, etc. Aceste procese de adsorbție ionică sunt guvernate de legi proprii care vor fi prezentate în acest capitol, dar există și cazuri de adsorbție ionică în care se verifică ecuațiile specifice adsorbției moleculare. Așa spre exemplu, adsorbția ionilor Ra^{2+} pe sticlă, într-un domeniu larg de concentrații, precum și a ionilor Ba^{2+} și Sr^{2+} în domeniul de concentrații cuprins între 10^{-5} și $5 \cdot 10^{-3}$ moli$\cdot$L^{-1}, verifică ecuația lui Freundlich cu n=0,6; n=0,63 și respectiv n=0,65. La concentrații mai mici de 10^{-5} moli$\cdot$L^{-1}, adsorbția ionilor Sr^{2+} și Ba^{2+} pe sticlă este direct proporțională cu concentrația acestora în soluție.

Adsorbția prin schimb ionic se supune legii acțiunii maselor:

$$\frac{x}{y} = K \cdot \frac{[c_x]^{1/n_x}}{[c_y]^{1/n_y}} \qquad (2.3)$$

în care: x și y reprezintă numărul de moli de ioni din cele două specii care participă la schimb, în ionit;

$[c_x]$ și $[c_y]$ sunt concentrațiile molare ale celor două specii ionice în soluția care se găsește în echilibru cu ionitul;

n_x și n_y sunt sarcinile electrice (valențele) ionilor respectivi.

O tratare cantitativă a proceselor de adsorbție în radiochimie a fost făcută de A.P. Ratner în 1936, care clasifică aceste procese de adsorbție pe cristale heteropolare (ionice) după comportarea ionilor adsorbiți în raport cu rețeaua cristalină a adsorbantului și natura forțelor de interacție care se stabilesc. Astfel, din acest punct de vedere adsorbția poate fi **adsorbție primară** și **adsorbție secundară**. În cazul adsorbției primare, **ionii adsorbiți intră în alcătuirea rețelei cristaline a adsorbantului.** Acest tip de adsorbție poate fi la rândul său: **adsorbție primară generatoare de potențial** și **adsorbție primară de schimb**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul adsorbției secundare, ionii adsorbiți nu intră în alcătuirea rețelei cristaline a adsorbantului ci **rămân în filmul lichid adiacent la suprafața fazei solide a adsorbantului.** Și acest tip de adsorbție este de două feluri: **adsorbție secundară de schimb** (de natură electrostatică) **și adsorbție secundară van der Waals.** Aceasta din urmă este relativ rar întâlnită în radiochimie și puțin importantă.

Există și un alt tip de adsorbție numită **adsorbție internă** care nu se supune legităților stabilite pentru celelalte tipuri de adsorbție, care vor fi prezentate mai pe larg în cadrul acestui capitol.

2.2 Reguli generale de adsorbție

După cum s-a menționat în paragraful precedent, încă din 1915 au fost stabilite unele reguli empirice prin care se încerca generalizarea datelor experimentale acumulate, referitoare la adsorbția substanțelor radioactive.

Astfel, după **regula lui Fajans**, cantitatea de substanță radioactivă adsorbită de o fază solidă ce se formează dintr-o soluție, este cu atât mai mare cu cât este mai puțin solubilă substanța formată de ionul radioactiv cu ionul de semn contrar al fazei solide a adsorbantului. F. Paneth a studiat adsorbția substanțelor radioactive din soluție pe precipitate preparate anterior și introduse apoi în soluția în care se găsește substanța radioactivă. Concluziile la care a ajuns nu se deosebesc în esență de cele ale lui Fajans, asfel că, în mod obișnuit se formulează regula lui Fajans-Paneth în felul următor:

"Un element radioactiv, sub formă de cation sau anion, se adsoarbe dintr-o soluție pe un precipitat ce se formează din acea soluție, sau care este introdus ca atare în soluție, cu atât mai puternic cu cât este mai puțin solubilă substanța pe care acest element radioactiv o formează cu ionul de semn opus al precipitatului."

Extinderea și amplificarea cercetărilor în domeniul adsorbției substanțelor radioactive a demonstrat însă că există numeroase cazuri în care această regulă nu este respectată. De exemplu, izotopii plumbului nu coprecipită cu iodura de mercur cu toate că iodura de plumb este insolubilă, sau, izotopii radiului nu coprecipită cu unele săruri de cupru și alte metale, chiar dacă anionii acestor săruri formează compuși insolubili cu radiul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Curând după aceea, s-a stabilit că adsorbția substanțelor radioactive este în mare măsură influențată nu numai de solubilitate ci și de **sarcina electrică cu care se încarcă suprafața fazei solide** în soluția respectivă. Pe baza a numeroase date experimentale, O. Hahn a formulat o altă regulă de adsorbție, cunoscută sub denumirea de **regula Fajans-Hahn**:

"Dacă dintr-o soluție ce conține elemente radioactive se formează precipitate cristaline cu suprafață specifică mare, în absența izomorfismului, elementul radioactiv trece în faza solidă numai dacă el formează un compus greu solubil cu ionul de semn contrar al fazei solide și dacă sarcina electrică a ionului radioactiv este de semn opus sarcinii electrice cu care se încarcă suprafața fazei solide."

Pe măsura acumulării de noi date experimentale a devenit clar că există numeroase procese de adsorbție care nu respectă riguros nici această regulă Fajans-Hahn. Toate aceste abateri sunt într-o oarecare măsură de așteptat, ținând cont de aspectul **pur calitativ** al regulilor formulate și de faptul că acestea nu țin cont de posibilitatea existenței **mai multor tipuri de adsorbție**, fiecare dintre acestea având particularitățile sale, legități proprii care le guvernează.

2.3 Adsorbția substanțelor radioactive pe cristale ionice. Formarea stratului dublu electric

Adsorbția substanțelor radioactive pe cristale ionice este un proces complex. Conform concepțiilor lui Verwey, Kolthoff și Ratner, această adsorbție este asociată cu formarea unui strat dublu electric la interfața cristal-soluție. Conform concepțiilor actuale, la interfață există un strat superficial al fazei solide, S, și un strat superficial al fazei lichide, A, cu moleculele având o anumită orientare. În acestea, concentrația microcomponentului este diferită de concentrația sa de echilibru în interiorul soluției precum și de cea din faza solidă. Apariția unei sarcini electrice pe suprafața cristalului se datorește probabilității diferite ca ionii pozitivi sau negativi ai macrocomponentului din stratul superficial S al fazei solide să fie transferați în faza lichidă precum și capacității diferite a stratului superficial A de a adsorbi anionii sau cationii. Aceste procese sunt influențate de compoziția fazei lichide (soluției). Modificarea compoziției soluției va determina de asemenea modificarea sarcinii electrice a straturilor S și A. De exemplu, dacă se precipită ionii iodură (I^-) cu exces

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de $AgNO_3$ suprafața cristalelor se va încărca cu sarcină pozitivă, pe când dacă se face precipitarea ionilor Ag^+ cu exces de KI, această suprafață se încarcă negativ. Pe lângă ionii microcomponentului, straturile S și A vor capta de asemenea și ioni ai microcomponentului, când aceștia sunt prezenți în faza lichidă. Excesul de sarcină electrică superficială va fi neutralizat de contraioni de sarcină opusă care, împreună cu stratul superficial, vor alcătui un **strat dublu electric**.

Să analizăm spre exemplu un cristal de iodură de argint (fig. 2-1a) care se formează dintr-o soluție de $AgNO_3$ prin precipitare cu exces de KI, deci suprafața cristalului se va încărca cu sarcină electrică negativă. Aceasta rezultă ca urmare a

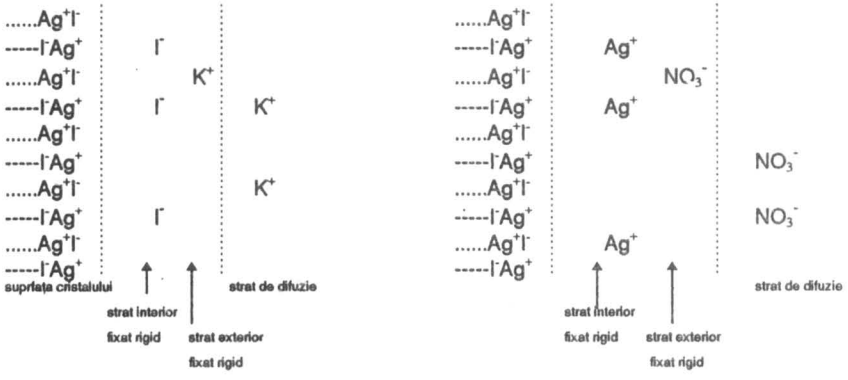


Fig. 2-1. *Formarea stratului dublu electric la suprafața unui cristal ionic de iodură de argint*

a) Cristal format din soluție cu exces de KI

b) Cristal format din soluție cu exces de $AgNO_3$

fixării ionilor I^- pe diverse porțiuni ale suprafeței cristalului de iodură de argint. Acești ioni iodură alcătuiesc **armătura interioară a stratului dublu electric**, asimilat cu un condensator, și se numesc **ioni generatori de potențial**. În imediata vecinătate a acestui strat de ioni negativi se acumulează ioni pozitivi K^+ care compensează sarcina electrică și se numesc **ioni compensatori**.Ca urmare a agitației termice, o parte din ionii compensatori K^+ se vor găsi în stratul de difuzie, relativ mobil, iar o altă parte, în vecinătatea imediată a suprafeței încărcate negativ, adică în partea fixată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rigid a stratului dublu. Acești ioni compensatori alcătuiesc **armătura exterioară** a stratului dublu electric.

Pe lângă ioni, în vecinătatea suprafeței cristalului se pot fixa și molecule de electroliți slabi sau ale solventului polar, fixate slab prin forțe van der Waals. Aceasta face ca diferența de potențial de la interfața cristal / soluție să nu fie determinată doar de excesul unei specii de ioni pe suprafața adsorbantului. O anumită parte din această diferență de potențial, deși nu prea însemnată, este creată de aceste molecule polare de solvent sau de electroliți slabi prezenți în sistem. Așa se explică existența unei anumite diferențe de potențial la interfața cristal / soluție chiar și în cazul când nu se formează stratul dublu electric.

Așadar, între cele două armături ale stratului dublu electric de la interfața cristal / soluție apare o diferență de potențial care poate fi exprimată printr-o ecuație de tip Nernst:

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln a \approx \varphi^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln m \qquad (2.4)$$

în care:

a - reprezintă activitatea termodinamică a ionilor proprii ai cristalului în soluție iar m - concentrația acestora în soluție;

φ^0 - este diferența de potențial când activitatea ionilor în soluție este egală cu unitatea (a = 1);

F - este constanta lui Faraday;

R și T - reprezintă constanta gazelor perfecte și respectiv temperatura absolută (în K);

n - este sarcina ionilor generatori de potențial.

Această diferență de potențial are două componente, una ionică (φ_i) datorată excesului de ioni de un anumit semn de pe suprafața cristalului și alta dipolară (φ_d) datorată moleculelor de solvent sau de electroliți slabi adsorbite pe suprafața cristalului:

$$\varphi = \varphi_i + \varphi_d = \varphi^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln m$$

de unde rezultă:

$$\varphi_i = (\varphi^0 - \varphi_d) \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln m \qquad (2.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Semnul (+) sau (-) corespunde semnului sarcinii electrice a ionilor care sunt în exces pe suprafața cristalului.

Ionii proprii ai cristalului care sunt în exces pe suprafața acestuia, pot fi considerați ca **adsorbiți**, ei fiind **ionii generatori de potențial**. În această categorie mai pot intra și ioni **izotopici** sau ioni **izomorfi** cu cei ai cristalului, adică ioni care pot lua parte la alcătuirea rețelei cristaline respective, fiind deci capabili să formeze cristale mixte cu macrocomponentul ce constituie faza solidă cristalină.

Procesul de transfer al unui ion propriu din soluție pe suprafața cristalului se numește **adsorbție primară generatoare de potențial**. Ulterior formării stratului dublu electric, poate avea loc un schimb al ionilor astfel adsorbiți cu alți ioni izotopici sau izomorfi existenți în soluție, acest proces cinetic de schimb constituind **adsorbția primară de schimb**. Așadar, adsorbția primară, atât cea generatoare de potențial cât și cea de schimb, este o adsorbție în **armătura interioară** a stratului dublu electric, adică în stratul superficial al cristalului, la interfața dintre acesta și faza lichidă. Ionii care participă la acest proces de adsorbție primară își pierd sfera de solvatare (hidratare), aceasta constituind o caracteristică importantă a adsorbției primare.

Pentru adsorbția elementelor radioactive din soluții ultradiluate în stratul superficial al cristalului, prezintă importanță doar adsorbția primară de schimb deoarece ionii radioactivi nu pot forma un exces suficient de ioni pe suprafața cristalului care să constituie o adsorbție primară generatoare de potențial, concentrația lor în soluție fiind mult prea mică pentru aceasta.

După cum rezultă și din fig. 2-1 în imediata vecinătate a suprafeței încărcate electric a cristalului se acumulează ioni de semn contrar, ioni compensatori, care alcătuiesc armătura exterioară a stratului dublu electric. Acești ioni sunt atrași puternic, prin forțe electrostatice, și ca atare și ei sunt **adsorbiți**. Dar această adsorbție se produce în armătura exterioară a stratului dublu electric și se numește **adsorbție secundară**. Ionii care iau parte la acest tip de adsorbție nu intră în rețeaua cristalină, ci rămân în stratul superficial de soluție de la interfața acesteia cu cristalul și își păstrează sfera de hidratare. La această adsorbție pot lua parte toți ionii existenți în soluție, atât cei capabili să formeze cristale mixte cât și cei care nu pot lua parte la alcătuirea rețelei cristaline, adsorbția secundară fiind o **adsorbție de**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimb. Coeficientul de adsorbție este dependent nu numai de concentrația ionilor care se adsorb ci și de concentrația altor ioni concurenți cum ar fi cei de hidrogen.

Pe lângă tipurile de adsorbție definite deja, mai poate avea loc și o adsorbție datorată unor forțe de interacțiune de tip van der Waals prin care molecule întregi sunt reținute pe suprafața adsorbantului dar părțile componente ale acestora nu participă la crearea diferenței de potențial de la interfața cristal / soluție. Moleculele astfel adsorbite rămân în filmul lichid de la suprafața cristalului. Acest tip de adsorbție nu prezintă importanță deosebită în radiochimie.

Fiecare tip de adsorbție este guvernat de legități proprii de aceea în cele ce urmează vor fi analizate aceste legități pentru fiecare caz în parte.

2.4 Adsorbția primară generatoare de potențial

2.4.1 Expresia cantității de substanța adsorbită

După cum am văzut în paragraful precedent, mărimea adsorbției primare generatoare de potențial se exprimă prin mărimea sarcinii electrice superficiale care, la rândul său, depinde de diferența de potențial de la interfața cristal / soluție, precum și de capacitatea electrică a stratului dublu electric (asimilat cu un condensator).

Componenta ionică a diferenței de potențial de la interfața cristal / soluție este dată de relația 2.5:

$$\varphi_i = (\varphi^0 - \varphi_d) \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln m$$

în care m este concentrația molară a ionilor generatori de potențial în soluție. Sarcina electrică Q, acumulată la suprafața cristalului ca urmare a excesului unei specii de ioni se poate exprima, pe de o parte, prin produsul dintre diferența de potențial și capacitatea C a stratului dublu electric, iar pe de altă parte, prin produsul dintre numărul de moli de ioni adsorbiți, generatori de potențial, sarcina lor electrică și constanta lui Faraday. Deci:

$$Q = N_{ads} \cdot nF = C \cdot \varphi_i = C(\varphi^0 - \varphi_d) \pm \frac{CRT}{nF} \cdot \ln m$$

de unde rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$N_{ads} = \frac{C(\varphi^0 - \varphi_d)}{nF} \pm \frac{CRT}{n^2F^2} \cdot \ln m \qquad (2.6)$$

Dacă aria suprafeței totale a precipitatului cristalin este S iar capacitatea unității de suprafață este C_0 atunci $C = C_0S$

și $$N_{ads} = \frac{C_0 \cdot S(\varphi^0 - \varphi_d)}{nF} \pm \frac{C_0SRT}{n^2F^2} \cdot \ln m \qquad (2.7)$$

ecuație care, pentru un sistem dat, este de forma:

$$N_{ads} = A + B\ln m \qquad (2.8)$$

Deci, numărul de ioni adsorbiți într-un sistem adsorbant dat, este proporțional cu logaritmul concentrației molare a ionilor proprii ai cristalului în soluția cu care acest cristal este în echilibru.

Această ecuație a fost verificată experimental pe numeroase sisteme adsorbante cum ar fi, de exemplu, adsorbția ionilor I^- pe cristale de iodură de argint sau a ionilor Cl^- și Ag^+ pe cristale de clorură de argint, constatându-se într-adevăr o dependență liniară a N_{ads} de ln m, într-un interval destul de larg de concentrații (10^{-3} - 10^{-6} mol·L^{-1}).

2.4.2 Influența concentrației ionilor proprii ai cristalului

Această concentrație ar putea influența adsorbția primară generatoare de potențial și prin modificarea capacității stratului dublu electric sau a componentei dipolare φ_d, a diferenței de potențial. Modificări substanțiale ale capacității stratului dublu electric pot avea loc doar la diluții foarte înaintate ale soluției, sau prin modificări radicale ale compoziției armăturii exterioare a stratului dublu electric. Influența asupra mărimii φ_d este mai greu de prevăzut, dar din dependența liniară a N_{ads} de ln m, verificată practic pe multe sisteme, se poate trage concluzia că atât capacitatea stratului dublu electric cât și componenta dipolară a diferenței de potențial, datorată adsorbției moleculelor polare, în special ale solventului, nu depind, sau depind doar în foarte mică măsură de concentrația ionilor proprii ai cristalului în soluția cu care acesta se află în echilibru.

2.4.3 Influența concentrației ionilor izomorfi

Relația (2.7) a fost dedusă pentru cazul în care are loc adsorbția pe suprafața cristalului a uneia din speciile ionice din care este format cristalul adsorbant. Dacă împreună cu ionii proprii ai cristalului, în soluție se găsesc și alți ioni capabili să intre

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în stratul superficial al cristalului, adică ioni izotopici sau izomorfi, atunci compoziția acestui strat superficial nu va mai fi constantă și, ca urmare, și potențialul chimic al ionilor proprii ai cristalului va suferi modificări.

Să considerăm cazul în care concentrația ionilor izomorfi în soluție este mult mai mică decât cea a ionilor proprii ai cristalului iar pe suprafața cristalului ionii izomorfi ocupă doar o porțiune mică din această suprafață, sau, cu alte cuvinte, fracția molară a ionilor proprii în stratul superficial al cristalului este foarte apropiată de unitate: $X_s \cong 1$ În acest caz, se poate scrie:

$$\varphi_i = (\varphi^0 - \varphi_d) \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{m}{X_s} \qquad (2.9)$$

Introducând această valoare a componentei ionice a diferenței de potențial în expresia sarcinii electrice superficiale, rezultă:

$$Q = N_{ads} \cdot nF = C_0 S \cdot \varphi_i \text{; deci } N_{ads} = \frac{C_0 S(\varphi^0 - \varphi_d)}{nF} \pm \frac{C_0 SRT}{n^2 F^2} \cdot \ln \frac{m}{X_s} \qquad (2.10)$$

Valoarea lui Xs se poate găsi din expresia legii de distribuție în forma dată de Henderson-Kracek (relația 1.6):

$$\frac{x}{y} = D \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y}$$

În acest scop, să notăm cu m și m' concentrațiile molare ale ionilor proprii ai cristalului și respectiv ionilor izomorfi, în soluția ce se află în echilibru cu cristalul. Având în vedere că (x_0-x) este cantitatea de microcomponent (ioni izomorfi) din soluție iar (y_0-y) cantitatea de macrocomponent (ioni proprii ai cristalului) din soluție și că x și y reprezintă cantitățile respective de micro- și macrocomponent din cristal, dacă înmulțim relația (1.6) cu raportul dintre masa molară a macrocomponentului M_1 și microcomponentului M_2, se obține:

$$\frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{x}{y} = D \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{(x_0 - x)}{(y_0 - y)} \text{ sau } \frac{\frac{x}{M_2}}{\frac{y}{M_1}} = D \cdot \frac{\frac{(x_0 - x)}{M_2}}{\frac{(y_0 - y)}{M_1}}; \quad \text{adică:}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = D \cdot \frac{n_{20} - n_2}{n_{10} - n_1} \qquad (2.11)$$

în care n_1 și n_2 reprezintă numărul de moli de macrocomponent și respectiv microcomponent adsorbiți în cristale, n_{10} și n_{20} sunt numerele totale de moli de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

macro- şi respectiv microcomponent din sistem şi, în consecinţă, (n_{10}-n_1) este numărul de moli de macrocomponent din soluţie iar (n_{20}-n_2) numărul de moli de microcomponent din soluţia în echilibru cu cristalele. Dacă acum, în partea stângă a egalităţii (2.11) împărţim şi numărătorul şi numitorul cu suma (n_1+n_2) se obţine raportul fracţiilor molare ale micro- şi respectiv macrocomponentului în stratul superficial al cristalului iar raportul din partea dreaptă este egal cu raportul concentraţiilor molare ale microcomponentului şi macrocomponentului în soluţie. Rezultă:

$$\frac{1-X_s}{X_s} = D\cdot\frac{m'}{m} \text{ sau } \frac{1}{X_s} = 1 + D\frac{m'}{m} = \frac{m+Dm'}{m}$$

Introducând această valoare a lui $\frac{1}{X_s}$ în relaţia (2.10) avem:

$$N_{ads} = \frac{C_0 S(\varphi^0 - \varphi_d)}{nF} \pm \frac{C_0 SRT}{n^2F^2}\ln(m+Dm') \qquad (2.12)$$

relaţie care este de forma generală:

$$N_{ads} = A + B\ln(m+Dm') \qquad (2.13)$$

în care A şi B sunt constante pentru un sistem adsorbant dat.

Această relaţie arată că în cazul prezenţei unor ioni izomorfi în soluţie, concentraţia molară a ionilor generatori de potenţial din ecuaţia (2.8) trebuie înlocuită prin suma dintre această concentraţie şi cea a ionilor izomorfi înmulţită cu coeficientul de distribuţie D al acestora.

Adsorbţia primară generatoare de potenţial, datorată ionilor izomorfi, este în general mică comparativ cu cea datorată ionilor proprii ai cristalului. Ionii izomorfi pot avea însă o contribuţie mult mai însemnată la adsorbţia primară de schimb.

2.5 Adsorbţia primară de schimb

2.5.1 Expresia coeficientului de adsorbţie

Dacă un cristal ionic este introdus într-o soluţie saturată ce conţine ionii săi proprii, ioni izotopici sau ioni izomorfi, între suprafaţa cristalului şi soluţie se stabileşte rapid un echilibru dinamic: viteza de transfer a ionilor de pe suprafaţa cristalului în soluţie devine egală cu viteza de depunere a ionilor din soluţie pe suprafaţa cristalului. Acest proces nu poate fi pus în evidenţă în cazul unor compuşi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ionici obişnuiţi dar dacă ionii din soluţie sunt "marcaţi", adică sunt radioactivi, atunci schimbul cinetic cu ionii de la suprafaţa cristalului este foarte uşor de pus în evidenţă. Ca urmare, o parte din ionii radioactivi din soluţie vor trece pe suprafaţa cristalului constituind **adsorbţia primară de schimb**. Condiţiile de izomorfism necesare pentru a putea avea loc acest proces de adsorbţie primară de schimb pot diferi de cele necesare formării de cristale mixte. Adesea este suficient un izomorfism bidimensional, adică o analogie doar bidimensională între fetele cristalelor. Astfel, sulfatul de calciu nu formează cristale mixte cu $BaSO_4$, dar ionii de calciu pot uşor intra în stratul superficial al cristalelor de sulfat de bariu în locul unor ioni Ba^{2+} care trec în soluţie.

Adsorbţia primară de schimb a fost studiată prima dată de F. Paneth pe sistemul Th B soluţie / $PbSO_4$. El a stabilit că ionii astfel adsorbiţi intră în reţeaua cristalină a adsorbantului (cristalului ionic) şi ca atare, starea de echilibru termodinamic va fi determinată de aceleaşi valori ale constantelor de distribuţie ca şi în cazul distribuţiei volumice, adică al formării de cristale mixte. Spre deosebire de adsorbţia secundară, în cazurile de adsorbţie primară de schimb trebuie să se aplice regula generală de adsorbţie Fajans-Paneth (vezi paragraful 2.2). Este evident că în urma adsorbţiei primare de schimb va avea loc o uniformizare a compoziţiei izotopice a substanţei adsorbite între soluţie şi stratul superficial al cristalelor. În cazul sistemului studiat de Paneth (adsorbţia unor ioni izotopici) raportul dintre numărul atomilor de plumb radioactiv (Th B) şi cel al atomilor de plumb stabili, în stratul superficial al cristalelor trebuie să fie egal cu raportul respectiv în soluţie:

$$\frac{N_{cr}^{*}}{N_{cr}} = \frac{N_{sol}^{*}}{N_{sol}} \qquad (2.14)$$

unde:

N_{cr}^{*} - este numărul ionilor radioactivi din stratul superficial al cristalelor;

N_{cr} - numărul ionilor neradioactivi din stratul superficial al cristalelor;

N_{sol}^{*} - numărul ionilor radioactivi din soluţie;

N_{sol} - numărul ionilor neradioactivi din soluţie.

În cazul adsorbţiei primare de schimb a ionilor izomorfi, distribuţia acestora între soluţie şi stratul superficial al cristalelor nu va mai fi uniformă, cum presupune relaţia (2.14). Raportul dintre numărul de ioni radioactivi şi cel de ioni stabili din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stratul superficial al cristalului nu va mai fi egal cu raportul corespunzător în soluție ci va fi doar proporțional cu acesta:

$$\frac{N^*_{cr}}{N_{cr}} = f \cdot \frac{N^*_{sol}}{N_{sol}} \qquad (2.15)$$

După F. Paneth, coeficientul de proporționalitate f ar fi egal cu raportul solubilităților adsorbantului și respectiv substanței care se distribuie. S-a constatat însă că adesea această ipoteză a lui Paneth nu se confirmă experimental. Mai degrabă acest coeficient de proporționalitate trebuie asimilat cu coeficientul de distribuție D între o fază solidă și soluție, din ecuația lui Henderson-Kracek (relația 1.6). Cu alte cuvinte, procesul de adsorbție primară de schimb trebuie asimilat cu un proces de distribuție între cristale și soluție cu mențiunea că distribuția are loc doar în stratul superficial de la interfața cristal / soluție. Deci relația (2.15) trebuie scrisă astfel:

$$\frac{N^*_{cr}}{N_{cr}} = D \cdot \frac{N^*_{sol}}{N_{sol}} \qquad \text{sau} \qquad \frac{N^*_{cr}}{N^*_{sol}} = D \cdot \frac{N_{cr}}{N_{sol}} \qquad (2.16)$$

Notând cu X fracția molară a ionilor izotopici sau izomorfi care trec în cristal, atunci 1-X este fracția molară a acestor ioni care rămân în soluție și raportul $\frac{X}{1-X}$ se numește coeficient de adsorbție. Rezultă:

$$\frac{X}{1-X} = D \cdot \frac{N_{cr}}{N_{sol}}$$

Să notăm acum cu:

p - masa cristalului;

s_0 - suprafața specifică a cristalului;

σ - suprafața ocupată de 1 mol de ioni.

În acest caz $\frac{ps_0}{\sigma}$ reprezintă numărul de moli de ioni din stratul superficial al cristalului iar produsul $\frac{ps_0}{\sigma} \cdot N_A$ este numărul de ioni din acest strat superficial.

Pe de altă parte, dacă m este concentrația molară a macrocomponentului în soluția al cărei volum este V, atunci mVN_A reprezintă numărul de ioni din soluție (N_A fiind numărul lui Avogadro). Așadar relația (2.17) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{X}{1-X} = D \cdot \frac{\frac{ps_0 N_A}{\sigma}}{mVN_A} \quad \text{adică} \quad \frac{X}{1-X} = D \cdot \frac{ps_0}{mV\sigma} \tag{2.18}$$

Coeficientul de adsorbție $\frac{X}{1-X}$ reprezintă raportul dintre cantitatea de element radioactiv adsorbită pe cristal și cantitatea respectivă rămasă în soluție. El este ușor de măsurat experimental deoarece nu necesită cunoașterea cantității absolute de substanță radioactivă din sistem.

Subliniem că relația (2.18) este riguros valabilă numai dacă:

- la procesul de schimb participă doar ionii din stratul superficial al cristalului;
- la acest proces iau parte toți ionii din stratul superficial în echilibru cu soluția.

2.5.2 Influența suprafeței precipitatului cristalin

Din relația 2.18 rezultă că valoarea coeficientului de adsorbție pentru un adsorbant dat este proporțională cu cantitatea de adsorbant ($\frac{ps_0}{\sigma}$ este numărul de moli de ioni din stratul superficial), concluzie verificată de numeroase date experimentale.

Unii cercetători au emis ipoteza că la procesul de schimb nu participă întreaga suprafață a cristalului ci doar o parte a acesteia, numită **suprafață activă**. Această ipoteză s-a bazat în special pe faptul că determinările suprafețelor unor minerale naturale folosind izotopi radioactivi, dau valori mai mici ale acestor suprafețe, comparativ cu alte metode clasice.

Pe de altă parte însă, suprafețele specifice ale unor precipitate cristaline cum ar fi $PbSO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$, etc. determinate pe baza adsorbției primare de schimb, sunt în foarte bună concordanță cu cele obținute prin metoda microscopică sau prin metoda emanației. Aceasta s-ar putea explica prin faptul că precipitatele preparate artificial ar avea întreaga suprafață activă. Având însă în vedere faptul că această suprafață activă rămâne nemodificată în intervale mari de timp, trebuie totuși să acceptăm ipoteza că, în cazul precipitatelor cristaline (sub formă de suspensie) la procesul de adsorbție primară de schimb participă întraga suprafață a adsorbantului și nu numai anumite porțiuni "active" ale acesteia.

Valorile diminuate ale suprafețelor specifice obținute în cazul unor minerale naturale se pot explica prin adsorbția ireversibilă a unor surfactanți care împiedică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

procesul de schimb cu ionii din soluție pe anumite porțiuni din suprafața adsorbantului.

2.5.3 Influența concentrației ionilor proprii ai cristalului

Expresia coeficientului de adsorbție (2.18) arată că acesta depinde de concentrația ionilor proprii ai fazei cristaline în soluția cu care aceasta este în echilibru. Această relație se poate scrie și sub forma:

$$\frac{X}{1-X} \cdot m = D \cdot \frac{ps_0}{\sigma \cdot V} = const \qquad (2.19)$$

Rezultă că odată cu creșterea concentrației ionilor adsorbantului în soluție (cu creșterea lui m) are loc o scădere a coeficientului de adsorbție, produsul acestor mărimi rămânând constant. Această relație se verifică riguros numai dacă porțiunile din stratul superficial pe care se produce adsorbție sunt mici în raport cu suprafața totală a cristalului. În marea majoritate a cazurilor însă această condiție este îndeplinită, având în vedere concentrația mult mai mică a substanței radioactive față de cea a adsorbantului.

S-a stabilit totodată că adsorbția primară de schimb practic nu depinde de sarcina electrică acumulată la suprafața fazei cristaline. Rezultă de aici că procesul principal care are loc este un schimb cinetic între ionii din soluție și cei din stratul superficial (monomolecular) al cristalului care vine în contact direct cu soluția și se află în echilibru cu aceasta.

2.5.4 Influența concentrației altor ioni din soluție

Relația (2.18) nu exprimă explicit dependența coeficientului de adsorbție de eventuala prezență în soluție a unor ioni străini. Aceștia pot însă avea o influență indirectă asupra procesului de adsorbție prin intermediul a două mărimi: valoarea coeficientului de distribuție D și solubilitatea adsorbantului m, care pot fi influențate de acești ioni străini. Neglijând variațiile pe care le poate suferi coeficientul D, care sunt în general nesemnificative, putem considera că influența unor ioni străini din soluție asupra coeficientului de adsorbție se va manifesta numai în măsura în care aceștia modifică solubilitatea adsorbantului. Adsorbția primară de schimb este practic singurul tip de adsorbție care respectă destul de riguros regula de adsorbție Fajans-Paneth (vezi paragraful 2.2). Într-adevăr, din (2.18) rezultă că pentru o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

anumită masă și o anumită suprafață specifică a adsorbantului, coeficientul de adsorbție va fi cu atât mai mare cu cât este mai mică solubilitatea, adică valoarea concentrației molare m, a adsorbantului în soluție. Dar, într-o primă aproximație, coeficientul de distribuție D este determinat de raportul solubilităților adsorbantului (macrocomponentul) și substanței chimice formate de ionii adsorbiți cu ionii de semn contrar ai precipitatului. Deci, la scăderea solubilității acesteia din urmă, coeficientul D va crește și odată cu el, crește și coeficientul de adsorbție. De asemenea, având în vedere că adsorbția primară este caracteristică ionilor izomorfi, care au multe caracteristici comune cu substanța adsorbantă, solubilitatea mică a compusului chimic format de ionii adsorbiți cu ionii de semn contrar ai adsorbantului, înseamnă în același timp solubilitate mică a adsorbantului, adică valoare mică a concentrației molare m a acestuia în soluția cu care este în echilibru. Aceasta, la rândul său, înseamnă valoare mai mare a coeficientului de adsorbție.

2.6 Adsorbția secundară de schimb

2.6.1 Expresia coeficientului de adsorbție

Adsorbția secundară de schimb reprezintă cazul cel mai general de adsorbție deoarece ea poate implica în măsură mai mare sau mai mică, practic toate speciile de ioni existente în soluție.

Așa cum am văzut în paragraful 2.3, odată cu adsorbția ionilor în stratul superficial al cristalului (adsorbție primară generatoare de potențial) are loc și adsorbția secundară. Acestea reprezintă de fapt două componente inseparabile ale *aceluiași proces de adsorbție*.

Să considerăm un cristal ionic în echilibru cu soluția care, în afară de ionii radioactivi (încărcați cu sarcină electrică pozitivă) mai conține ionii negativi proprii ai cristalului și ioni pozitivi ai altor elemente. Suprafața cristalului se va încărca cu sarcină electrică negativă iar în vecinătatea acesteia, în stratul superficial lichid, se va forma un strat de ioni pozitivi compensatori (Fig. 2-1a). Toți ionii pozitivi din soluție vor manifesta tendința de aintra în armătura exterioară a stratului dublu electric de la interfața cristal-soluție, adică într-o anumită măsură vor fi supuși procesului de adsorbție secundară. Notăm cu A^{*} ionii radioactivi (ai microcomponentului) care au

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sarcina $+n_o$ și cu $B_1^{n_1}$, $B_2^{n_2}$, ..., $B_i^{n_i}$ ionii pozitivi ai celorlalte elemente existente în soluție, ioni ce au sarcinile pozitive n_1, n_2, ..., n_i.

Ionii radioactivi A^{n_0} adsorbiți în armătura exterioară a stratului dublu electric (s.d.) vor participa la reacții de schimb cu toți ceilalți ioni pozitivi din soluție (sol) până la stabilirea echilibrului cu fiecare specie în parte:

$$n_1 A_{(s.d.)}^{n_0} + n_0 B_{1(sol)}^{n_1} \underset{k_2^1}{\overset{k_1^1}{\rightleftharpoons}} n_1 A_{(sol)}^{n_0} + n_0 B_{1(s.d.)}^{n_1}$$

$$n_2 A_{(s.d.)}^{n_0} + n_0 B_{2(sol)}^{n_2} \underset{k_2^2}{\overset{k_1^2}{\rightleftharpoons}} n_2 A_{(sol)}^{n_0} + n_0 B_{2(s.d.)}^{n_2}$$

$$n_i A_{(s.d.)}^{n_0} + n_0 B_{i(sol)}^{n_i} \underset{k_2^i}{\overset{k_1^i}{\rightleftharpoons}} n_i A_{(sol)}^{n_0} + n_0 B_{i(s.d.)}^{n_i}$$

Fără a afecta prea mult gradul de generalitate a problemei, putem considera un caz mai simplu și anume să presupunem că toți ionii din soluție, cu excepția celor radioactivi, sunt monovalenți, adică: $n_1=n_2=...=n_i=1$.

În acest caz, ecuațiile reacțiilor de schimb împărțite fiecare cu n_0, se vor scrie astfel:

$$\frac{1}{n_0} A_{(s.d.)}^{n_0} + B_{1(sol)} \underset{k_2^1}{\overset{k_1^1}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{n_0} A_{(sol)}^{n_0} + B_{1(s.d.)}$$

$$\frac{1}{n_0} A_{(s.d.)}^{n_0} + B_{2(sol)} \underset{k_2^2}{\overset{k_1^2}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{n_0} A_{(sol)}^{n_0} + B_{2(s.d.)}$$

$$\frac{1}{n_0} A_{(s.d.)}^{n_0} + B_{i(sol)} \underset{k_2^i}{\overset{k_1^i}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{n_0} A_{(sol)}^{n_0} + B_{i(s.d.)}$$

Aceste relații reflectă concurența dintre ionii elementului radioactiv și ceilalți ioni din soluție în procesel de adsorbție secundară.

Adsorbția ionilor radioactivi în armătura exterioară a stratului dublu electric va depinde de:

- capacitatea totală de adsorbție determinată de sarcina elctrică de pe suprafața cristalelor, adică de adsorbția primară generatoare de potențial;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- fracțiunea din capacitatea totală de adsorbție care revine ionilor elementului radioactiv.

Ca urmare a unor asemenea reacții de schimb între ionii din armătura exterioară a stratului dublu electric de la suprafața cristalului și ionii din soluție, se ajunge la o stare de echilibru când raportul dintre numărul de ioni ai diferitelor elemente în stratul dublu electric și în soluție nu se mai modifică.

Să notăm prin p_0 concentrația de echilibru a ionilor radioactivi în armătura exterioară a stratului dublu electric, iar prin m_0 concentrația de echilibru a acestora în soluție. Analog vom nota prin p_1, p_2, ... p_i și m_1, m_2, ...m_i concentrațiile de echilibru ale celorlalți ioni din stratul dublu electric și respectiv din soluție.

Aplicând legea acțiunii maselor pentru fiecare dintre reacțiile de echilibru de mai sus, se obțin expresiile constantelor de echilibru respective:

$$K_1 = \frac{m_0^{1/n_0} \cdot p_1}{m_1 \cdot p_0^{1/n_0}} \text{ sau } \frac{p_1}{p_0^{1/n_0}} = \frac{K_1 m_1}{m_0^{1/n_0}};$$

$$K_2 = \frac{m_0^{1/n_0} \cdot p_2}{m_2 \cdot p_0^{1/n_0}} \text{ sau } \frac{p_2}{p_0^{1/n_0}} = \frac{K_2 m_2}{m_0^{1/n_0}};$$

$$K_i = \frac{m_0^{1/n_0} \cdot p_i}{m_i \cdot p_0^{1/n_0}} \text{ sau } \frac{p_i}{p_0^{1/n_0}} = \frac{K_i m_i}{m_0^{1/n_0}}.$$

Prin însumarea acestor ecuații rezultă:

$$\frac{\sum_i p_i}{p_0^{1/n_0}} = \frac{\sum_i K_i m_i}{m_0^{1/n_0}} \quad \text{sau} \quad \left(\frac{p_0}{m_0}\right)^{1/n_0} = \frac{\sum_i p_i}{\sum_i K_i m_i} \tag{2.20}$$

Suma $\sum_i p_i$ reprezintă cu o bună aproximație concentrația totală a ionilor din armătura exterioară a stratului dublu electric, exceptând ionii radioactivi a căror concentrație este practic neglijabilă comparativ cu celelalte concentrații. Pe de altă parte această concentrație totală poate fi exprimată prin intermediul sarcinii electrice acumulate în armătura exterioară a stratului dublu electric. Dacă vom nota cu Q această sarcină, cu C capacitatea totală a condensatorului format de stratul dublu electric și cu φ_i componenta ionică a diferenței de potențial, atunci: $Q = C\varphi_i$ iar raportul $\frac{C\varphi_i}{F}$ reprezintă numărul de moli de ioni din armătura exterioară a stratului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dublu electric, F fiind constanta lui Faraday. Dacă ΔV este volumul acestei armături exterioare, atunci concentrația totală a ionilor, va fi:

$$\sum_i p_i = \frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V} \tag{2.21}$$

Introducând această concentrație în (2.20) avem:

$$\left(\frac{p_0}{m_0}\right)^{1/n_0} = \frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i} \tag{2.22}$$

Notând acum prin X fracția molară a ionilor radioactivi care sunt adsorbiți în armătura exterioară a stratului dublu electric, rezultă că 1-X va fi fracția molară a acelorași ioni din soluție al cărei volum este V iar coeficientul de adsorbție va avea expresia:

$$\frac{X}{1-X} = \frac{p_0 \Delta V}{m_0 V} \text{ de unde rezultă: } \frac{p_0}{m_0} = \frac{X}{1-X} \cdot \frac{V}{\Delta V} \tag{2.23}$$

Ridicând această relație la puterea $1/n_0$ și apoi introducând-o în (2.22) se obține:

$$\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0} \cdot \left(\frac{V}{\Delta V}\right)^{1/n_0} = \frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i}$$

de unde rezultă:

$$\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i} \tag{2.24}$$

Ridicând această ecuație la puterea n_0, avem:

$$\frac{X}{1-X} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \left[\frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i}\right]^{n_0} \tag{2.25}$$

Pentru un sistem dat, cu o compoziție determinată a soluției, mărimea $\frac{\Delta V}{V} = k$ este o constantă ca și $\left[\frac{C \cdot \varphi_i}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i}\right] = a$. Așadar expresia coeficientului de adsorbție este de forma:

$$\frac{X}{1-X} = k \cdot a^{n_0} \tag{2.26}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare, la o compoziție determinată a soluției, coeficientul de adsorbție secundară de schimb depinde **exponențial de sarcina electrică a ionilor adsorbiți**, ceea ce se confirmă experimental practic în toate cazurile. Acest tip de adsorbție este însă influențat în mare măsură de o serie de factori pe care să-i analizăm pe scurt în continuare.

2.6.2 Influența concentrației ionilor proprii ai cristalului în soluție

Expresia componentei ionice a diferenței de potențial datorate acumulării pe suprafața cristalului a unui exces de ioni de un anumit semn (ioni generatori de potențial) este dată de relația (2.5):

$$\varphi_i = (\varphi^0 - \varphi_d) \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln m$$

Introducând această expresie a lui φ_i în relația (2.24) obținem:

$$\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{C(\varphi^0 - \varphi_d)}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i} \pm \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{C \cdot RT}{nF^2 \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i} \cdot \ln m \quad (2.27)$$

Considerăm că pentru un sistem dat, $(\varphi^0 - \varphi_d)$ este o constantă, C, Δ V și V sunt de asemenea constante, putem fixa o concentrație totală, constantă a ionilor din soluție care pot lua parte la procesul de adsorbție secundară de schimb. În acest caz, relația (2.27) este de forma:

$$\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0} = A \pm B \ln m \quad (2.28)$$

în care s-a notat: $A = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{C(\varphi^0 - \varphi_d)}{F \cdot \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i}$ și respectiv

$B = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{C \cdot RT}{nF^2 \Delta V \cdot \sum_i K_i \cdot m_i}$ iar m este concentrația molară a ionilor generatori de potențial (ioni proprii ai cristalului) în soluția respectivă.

Așadar $\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0}$ trebuie să fie o funcție liniară de ln m. Verificarea experimentală a relației (2.28) a fost făcută pe numeroase sisteme, rezultatele obținute confirmând în general această dependență liniară prevăzută teoretic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Abateri semnificative de la liniaritate se constată uneori doar la valori foarte mici ale molarității ionilor generatori de potențial, adică atunci când valoarea sarcinii electrice de pe suprafața cristalului tinde spre zero. În figura 2-2 sunt prezentate valorile coeficienților de adsorbție a plumbului (ThB) pe cristale de $AgIO_3$ (a) și de TlBr (b), funcție de concentrația molară a ionilor generatori de potențial.

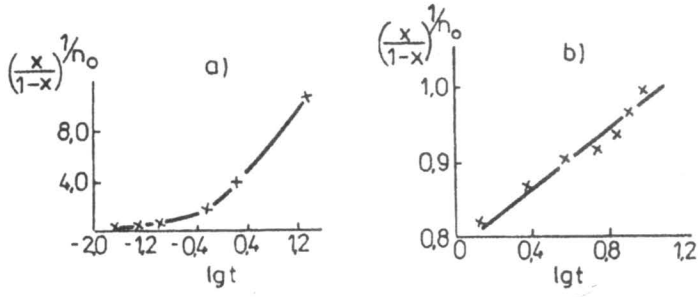


Fig. 2-2. *Dependența coeficientului de adsorbție a plumbului (ThB) pe cristale de $AgIO_3$ (a) și de TlBr (b) funcție concentrația molară a ionilor generatori de potențial*

Abaterile de la liniaritate constatate în unele cazuri (cum este cel din fig. 2-2 (a)) la concentrații mici ale ionilor generatori de potențial, pot fi explicate prin caracterul statistic al distribuției sarcinilor pozitive și negative pe suprafața cristalului. Anumite porțiuni din suprafața cristalului pot avea sarcină electrică diferită de valoarea medie a acesteia pe tută suprafața cristalului respectiv. La valori mari ale densității de sarcină, astfel de fluctuații statistice pot fi neglijate. Dar în vecinătatea valorii zero a densității medii de sarcină electrică superficială, aceste fluctuații pot duce la existența unor porțiuni din suprafața cristalului care sunt încărcate cu sarcină negativă chiar dacă în medie sarcina superficială este pozitivă sau invers, pot exista porțiuni de suprafață încărcate pozitiv când valoarea medie a sarcinii superficiale este negativă. De aceea, cantitatea de cationi, de exemplu, adsorbită, va fi determinată de suma sarcinilor electrice negative ale tuturor porțiunilor din suprafața cristalului care sunt încărcate negativ și nu de valoarea medie a sarcinii superficiale, care poate fi chiar pozitivă. Așa se explică faptul că poate avea loc o adsorbție secundară de schimb a ionilor pozitivi chiar pe unele cristale pe suprafața cărora există o mică densitate medie de sarcină superficială pozitivă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.6.3 Influența concentrației altor ioni în soluție

Din ecuația (2.24) se deduce că valoarea coeficientului de adsorbție trebuie să depindă de variația concentrației oricăruia din ionii existenți în soluție. Pentru simplitate să considerăm că numai concentrația ionilor cu indice 1 este variabilă, ceilalți ioni având concentrația constantă (inclusiv ionii generatori de potențial, adică ionii proprii ai cristalului). Ecuația (2.24) poate fi scrisă sub forma:

$$\left(\frac{1-X}{X}\right)^{1/n_0} = \left(\frac{V}{\Delta V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{F\Delta V \cdot \sum_1^i K_i \cdot m_i}{C \cdot \varphi_i}$$

sau, separând termenul ce se referă la ionii cu indice 1:

$$\left(\frac{1-X}{X}\right)^{1/n_0} = \left(\frac{V}{\Delta V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{F\Delta V \cdot \sum_2^i K_i \cdot m_i}{C \cdot \varphi_i} + \left(\frac{V}{\Delta V}\right)^{1/n_0} \cdot \frac{F\Delta V \cdot K_1}{C \cdot \varphi_i} \cdot m_1 \qquad (2.29)$$

Considerând că odată cu variația concentrației ionilor de specie 1, mărimile C, φ_i, ΔV și V nu se modifică substanțial, relația (2.29) este de forma:

$$\left(\frac{1-X}{X}\right)^{1/n_0} = A' + B' \cdot m_1 \qquad (2.30)$$

adică inversul coeficientului de adsorbție crește proporțional cu concentrația speciei 1 de ioni străini din soluție (evidnet prin aceasta coeficientul de adsorbție se micșorează). Cum specia ionică notată cu indice 1 este aleasă arbitrar, această concluzie este valabilă în cazul variației concentrației oricărei specii ionice străine din soluție, când concentrațiile celorlalte specii rămân constante.

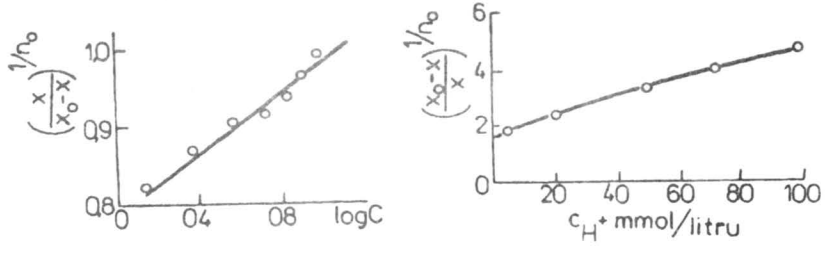


Fig. 2-3 *Influența concentrației ionilor hidroniu asupra adsorbției ionilor* ThB^{2+} *pe cristale* $AgIO_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această concluzie se verifică bine experimental. De exemplu, în cazul adsorbției ionilor de plumb (ThB) pe iodat de argint la diferite concentrații ale ionilor de hidroniu în soluție, rădăcina pătrată din inversul coeficientului de adsorbție crește liniar cu concentrația ionilor hidroniu, după cum se vede și din figura 2-3.

2.6.4 Influența sarcinii electrice (valenței) a ionilor adsorbiți

Ecuația (2.26) arată că, la o anumită compoziție a soluției din care se produce adsorbția (a=const) adsorbția secundară de schimb depinde foarte puternic (exponențial) de sarcina electrică a ionilor care se adsorb. O asemenea dependență a fost dovedită experimental încă înainte de tratarea teoretică a procesului de adsorbție. Ca exemplificare pot fi date rezultatele studiilor asupra adsorbției radiului, actiniului și toriului pe cristale de iodură de argint funcție de concentrația ionilor de hidroniu în soluție, date prezentate în tabelul 2-1.

Tabelul 2-1. *Adsorbția ionilor Ra^{2+}, Ac^{3+} și Th^{4+} pe precipitat proaspăt obținut de iodură de argint*

Concentrația ionilor hidroniu în soluție, $mol \cdot L^{-1}$	Adsorbția, în %		
	Ra^{2+}	Ac^{3+}	Th^{4+}
0.005	7.0	75.2	100
0.05	0	25.1	100
0.1	0	7.0	50.5

Din acest tabel se vede ușor că, la o anumită concentrație a ionilor concurenți (ionii hidroniu), coeficientul de adsorbție crește rapid odată cu valența ionilor adsorbiți. Se constată în același timp și influența ionilor concurenți care, odată cu creșterea concentrației lor, micșorează sensibil coeficienții de adsorbție, îndeosebi în cazul ionilor Ra^{2+} care au sarcina electrică mai mică.

După această scurtă prezentare a adsorbției secundare de schimb, se poate face o comparație cu regula de adsorbție Fajans-Hahn (vezi paragraful 2.2). Această regulă impune două condiții a căror îndeplinire simultană permite aprecierea posibilității (sau imposibilității) adsorbției unor ioni radioactivi pe cristale ionice. Prima dintre aceste condiții cere ca ionii radioactivi să formeze compus insolubil cu ionii de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

semn contrar ai fazei cristaline. Această condiție este hotărâtoare în procesele de adsorbție primară. În aceste procese sarcina suprafeței adsorbantului nu are un rol cât de cât important.

Cea de a doua condiție cere ca sarcina electrică acumulată pe suprafața adsorbantului să fie de semn opus sarcinii ionilor care se adsorb. Această condiție are rol hotărâtor în adsorbția secundară de schimb. În acest caz condiția precedentă referitoare la solubilitate nu joacă nici un rol deoarece la adsorbția secundară de schimb iau parte în principal ioni neizotopici și neizomorfi, adică ioni care nu sunt capabili să ia parte la alcătuirea rețelei cristaline a adsorbantului. Din această cauză posibilitatea (sau imposibilitatea) adsorbției secundare de schimb este determinată exclusiv de a doua condiție a regulii Fajans-Hahn.

2.7 Adsorbția internă

Studiul coprecipitării substanțelor radioactive cu precipitate cristaline a scos în evidență faptul că, pe lângă coprecipitarea prin formare de cristale mixte, cristale Grimm sau cristale mixte anomale, sau prin fenomene de adsorbție superficială, există și procese de așa numită **adsorbție internă**. După cum a arătat O. Hahn, cristale ce conțin cationi monovalenți sunt capabile să capteze microcantități de ioni polivalenți când aceștia sunt prezenți în soluție. Astfel, cristale de sulfați sau cromați de metale alcaline pot capta microcantități de plumb, radiu sau poloniu. Probabil că, în astfel de cazuri are loc adsorbția pe porțiunile active ale muchiilor cristalelor în curs de formare și creștere a acestora din soluții. Studiile efectuate de O. Hahn prin procedeul autoradiografiei au demonstrat că o astfel de captare a ionilor radioactivi se produce preferențial pe anumite muchii ale cristalelor. De asemenea, au fost puse în evidență câteva particularități ale proceselor de coprecipitare prin adsorbție internă.

1) Constantele de distribuție obținute în condiții similare de coprecipitare nu sunt reproductibile ci variază în limite largi, de la câteva unități la mai multe zeci;

2) Constanta de distribuție se modifică dacă în soluție se adaugă ioni străini având același semn al sarcinii electrice ca și ionul radioactiv care coprecipită;

3) O distribuție neuniformă a substanței radioactive în plane diferite ale cristalelor;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4) Caracteristica de procese de adsorbție rezultă și din viteza relativ mare a stabilirii echilibrului precum și din influența puternică asupra coprecipitării a prezenței în soluție a unor ioni de același semn, îndeosebi a ionilor polivalenți. În tabelul 2-2 sunt prezentate câteva date care pun în evidență această influență.

Tabelul 2-2. *Influența prezenței ionilor polivalenți asupra constantelor de distribuție*

Sistemul $K_2(Pb)SO_4$- 0.1 M H_2SO_4 (25^{0}C)		**Sistemul $K_2(Ra)SO_4$ - 0.13 M HNO_3 (100^{0}C)**		**Sistemul $K_2(Pb)CrO_4$- H_2O(25^{0}C)**	
Concentrația ionilor Bi^{3+} în g/L	**D**	**Concentrația ionilor Bi^{3+} în g/L**	**D**	**Concentrația ionilor Bi^{3+} în g/L**	**D**
0.00	19.6	0.00	6.3	0.00	14.7
$5 \cdot 10^{-4}$	11.8	$5 \cdot 10^{-4}$	2.7	$5 \cdot 10^{-4}$	8.1
$5 \cdot 10^{-3}$	1.2	$5 \cdot 10^{-2}$	1.8	$5 \cdot 10^{-3}$	3.4
$1 \cdot 10^{-1}$	0.0	$1.5 \cdot 10^{-1}$	0.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.0

Influența puternică a prezenței ionilor polivalenți este o caracteristică a adsorbției secundare și în consecință aceasta permite considerarea adsorbției interne ca un caz special de adsorbție secundară de schimb.

O problemă importantă o constituie stabilirea criteriilor experimentale pe baza cărora adsorbția internă poate fi deosebită de coprecipitarea prin formare de cristale mixte anomale. Un astfel de criteriu îl constituie dependența constantei de distribuție de concentrația substanței care se distribuie (microcomponentului). În cazul adsorbției interne, această constantă de distribuție scade cu creșterea concentrației microcomponentului, spre deosebire de cazul formării de cristale mixte anomale când această dependență este inversă. Aceasta se poate explica prin faptul că în coprecipitarea prin adsorbție internă un rol hotărâtor îl au centrele active din interiorul rețelei cristaline care devin din ce în ce mai puține pe măsură ce crește concentrația ionilor care se adsorb și la un moment dat se ajunge la saturarea acestora cu ioni adsorbiți astfel că la creșterea în continuare a concentrației acestora în soluție constanta de distribuție se va micșora. Această ipoteză este confirmată de datele experimentale prezente în tabelul 2-3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2-3. *Dependența constantei de distribuție a ThB (izotop al plumbului) în sistemul $K_2(Pb)SO_4$-H_2O de concentrația totală a ionilor Pb^{2+} în soluție.*

Concentrația ionilor Pb^{2+} ($mol \cdot L^{-1}$)	Constanta de distribuție D		
	Soluție neutră (25°C)	Soluție neutră 0.13N HNO_3 (25°C)	Soluție 0.13N HNO_3 (100°C)
$5.0 \cdot 10^{-12}$	21.2	19.4	7.8
$3.9 \cdot 10^{-8}$	17.2	19.6	6.6
$3.9 \cdot 10^{-7}$	15.2	15.0	5.6
$3.9 \cdot 10^{-6}$	9.6	10.4	5.0
$3.9 \cdot 10^{-5}$	-	8.0	4.4
$3.9 \cdot 10^{-4}$	-	6.8	3.5
$3.9 \cdot 10^{-3}$	-	4.4	2.7
$3.9 \cdot 10^{-2}$	-	-	2.3

Dacă are loc o creștere a concentrației microcomponentului peste o anumită limită, constanta de distribuție D crește brusc datorită faptului că peste procesul de coprecipitare se suprapune procesul de separare a microcomponentului ca fază solidă separată, de sine stătătoare, depășindu-se produsul său de solubilitate.

În concluzie, procesul de coprecipitare prin adsorbție internă poate fi caracterizat prin următoarele particularități:

a) Adsorbția internă se constată atunci când precipitatul de macrocomponent nu este izomorf cu compusul respectiv al microcomponentului, dar are o structură cristalină asemănătoare cu a acestuia.

b) Procesul de adsorbție internă poate fi caracterizat printr-o constantă de distribuție dar aceasta nu întotdeauna are valori reproductibile.

c) Constanta de distribuție scade la creșterea concentrației microcomponentului în soluție.

d) Adsorbția internă se caracterizează prin viteză mare de stabilire a echilibrului de distribuție a microcomponentului între cristale și faza lichidă.

e) În cazul adsorbției interne se constată o puternică dependență a constantei de distribuție de prezența în soluție a unor ioni polivalenți de același semn cu ionii adsorbiți. Aceasta dovedește că prin natura sa, adsorbția internă se aseamănă în multe privințe cu adsorbția secundară de schimb.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.8 Metode experimentale de distingere a diferitelor tipuri de coprecipitare

2.8.1 Deosebirea proceselor de adsorbție de cele de cristalizare

Procesele de coprecipitare au loc, așa cum am văzut în primul capitol, fie ca urmare a formării de cristale mixte, când microcomponentul se distribuie în întreg volumul fazei solide, fie ca urmare a unor procese de adsorbție, care au loc doar la suprafața acestei faze. Adesea este important să putem distinge între aceste două forme de coprecipitare.

Adsorbția microcomponentului la formarea unor cristale bine conturate de macrocomponent din soluție, se întâlnește destul de rar. Procesul de adsorbție are loc probabil pe suprafața capilarelor interne și a unor cavități în cristale. Această adsorbție poate fi relativ ușor confundată la prima vedere cu un proces de cocristalizare reală și formarea unei rețele cristaline comune. Există totuși mai multe procedee experimentale care permit precizarea tipului respectiv de coprecipitare. Să analizăm câteva dintre acestea.

1. Se studiază viteza de stabilire a echilibrului de distribuție a microcomponentului între soluție și faza solidă, efectuând două experiențe paralele: în prima faza solidă este obținută dintr-o soluție suprasaturată care conține microcomponentul iar în a doua, un precipitat de macrocomponent obținut anterior, se recristalizează într-o soluție în care se găsește microcomponentul. Experiențele sunt făcute astfel încât cantitățile de fază solidă și respectiv lichidă să fie identice în ambele experiențe. După un anumit timp, de ordinul una, două ore, se analizează faza solidă. În cazul unui proces de cocristalizare, cantitatea de microcomponent trecut în faza solidă, în prima experiență este substanțial mai mare decât în cea de a doua. Dacă însă coprecipitarea microcomponentului are loc ca urmare a unui proces de adsorbție, în ambele experiențe trece în faza solidă aproximativ aceeași cantitate de microcomponent.

2. Se studiază influența recristalizării precipitatului asupra fracțiunii de microcomponent care trece în faza solidă. În cazul cocristalizării, recristalizarea practic nu influențează asupra cantități de microcomponent care trece în faza solidă. Dacă însă are loc un proces de adsorbție a microcomponentului, atunci pe măsură

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ce are loc recristalizarea și creșterea dimensiunilor cristalelor, această cantitate scade brusc. De exemplu, prin răcirea lentă a unor soluții saturate de sulfat de calciu, care conțin și radiu, se formează cristale relativ mari de $CaSO_4$ care antrenează doar cantități foarte mici (circa 3-4%) de radiu din soluție. Dacă însă răcirea soluției se face brusc, atunci se formează un precipitat microcristalin de sulfat de calciu care antrenează cu el până la 90% din radiul existent în soluție. Rezultă clar că radiul este antrenat din soluție în faza solidă prin procese de adsorbție și nu prin cocristalizare. Așadar, în cazul coprecipitării prin cocristalizare, cantitatea de microcomponent ce trece în faza solidă nu depinde de dimensiunile cristalelor formate.Dacă însă coprecipitarea are loc ca urmare a unor procese de adsorbție, atunci cantitatea de microcomponent antrenată în faza solidă este proporțională cu suprafața specifică a precipitatului cristalin și evident, scade rapid cu creșterea dimensiunilor cristalelor.

3. Se studiază forma izotermelor coprecipitării unor cantități variabile de microcomponent prin separarea unor cantități constante de macrocomponent. Dacă are loc un proces de adsorbție, izoterma are forma unei curbe care tinde spre un palier când cantitatea de microcomponent din faza solidă practic nu mai depinde de cantitatea respectivă din soluție. Dacă însă coprecipitarea are loc ca urmare a unui proces de cocristalizare izoterma respectivă este o dreaptă, procesul fiind guvernat de legea de distribuție Henderson-Kracek (vezi paragraful 1.3.4).

2.8.2 Metode de distingere a diferitelor tipuri de adsorbție

1. Am văzut deja, la începutul acestui capitol, că la procesele de adsorbție primară pot lua parte numai ioni izotopici sau izomorfi cu cei ai macrocomponentului, adică ioni care pot participa la alcătuirea rețelei cristaline a acestuia. De aceea, adăugarea în soluție a unor astfel de de ioni trebuie să aibă o influență puternică asupra cantității de microcomponent adsorbit, dacă acesta se adsoarbe prin adsorbție primară de schimb. În acest caz introducerea în soluție a unor ioni polivalenți, cu capacitate mare de adsorbție, dar neizomorfi și neizotopici cu microcomponentul, practic nu modifică coeficientul de adsorbție al acestuia.

2. La procesele de adsorbție secundară de schimb, pot lua parte practic toți ionii existenți în soluție, indiferent de natura lor și valoarea sarcinii electrice, cu condiția să aibă semnul acesteia opus celei a ionilor generatori de potențial, de pe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafața cristalelor. De aceea adăugarea în soluție a orice fel de ioni va influența cantitatea de microcomponent care trece în faza solidă ca urmare a adsorbției secundare de schimb. Această influență va fi cu atât mai puternică cu cât este mai mare sarcina electrică sau valența ionilor adăugați. Deosebit de puternic influențează asupra acestui tip de adsorbție ionii tri și tetravalenți cum ar fi: Al^{3+}, Fe^{3+}, Th^{4+}, etc. Ca exemplu se poate da adsorbția primară a radiului pe sulfat de plumb și adsorbția secundară a aceluiași radiu pe sulfat de potasiu, prezentată în tabelul 2-4.

Tabelul 2-4. *Influența ionilor izomorfi și a ionilor polivalenți asupra adsorbției radiului, Ra^{2+}*

Adsorbant	Sare adăugată	Cantitatea de sare adăugată (mg)	Coeficientul de adsorbție a Ra^{2+} (%)
$PbSO_4$	-	-	44.6
	$Th(NO_3)_4$	0.1	44.2
	$Th(NO_3)_4$	1.0	44.6
	$Ce(NO_3)_3$	1.0	47.8
	$Ce(NO_3)_3$	5.0	43.6
	$Sr(NO_3)_2$	1.0	35.4
	$Ca(NO_3)_2$	1.0	36.1
K_2SO_4	-	-	27.6
	$Bi(NO_3)_3$	0.001	19.9
	$Bi(NO_3)_3$	1.0	2.0

Din datele prezentate se constată ușor că adsorbția Ra^{2+} pe sulfat de plumb este o adsorbție primară de schimb deoarece adăugarea ionilor neizomorfi, chiar tetravalenți, nu influențează coeficientul de adsorbție al radiului, pe când adăugarea de ioni izomorfi, doar divalenți (ionii Sr^{2+} și Ca^{2+}) micșorează vizibil acest coeficient. Dimpotrivă, în cazul adsorbției Ra^{2+} pe K_2SO_4, adăugarea unor ioni trivalenți Bi^{3+} neizomorfi micșorează puternic coeficientul de adsorbție al radiului chiar la concentrații foarte mici ale ionilor Bi^{3+}, de unde se trage concluzia că adsorbția radiului pe cristale de sulfat de potasiu este o adsorbție secundară de schimb.

3. Un alt procedeu care permite distingerea adsorbției primare de cea secundară este stabilirea caracterului dependenței coeficientului de adsorbție de concentrația ionilor proprii ai cristalului în soluție. În cazul adsorbției primare de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimb, după cum rezultă din relația (2.19): $\frac{X}{1-X} \cdot m = const$, la creșterea concentrației molare a ionilor proprii ai adsorbantului în soluție are loc o micșorare a coeficientului de adsorbție a microcomponentului. În cazul adsorbției secundare de schimb, relația (2.28) arată că trebuie să existe o dependență liniară funcție de logaritmul concentrației ionilor proprii în soluție:

$$\left(\frac{X}{1-X}\right)^{1/n_0} = A + B \ln m$$

Deci, în acest caz creșterea concentrației acestor ioni în soluție duce la creșterea coeficientului de adsorbție a ionilor radioactivi, chiar dacă această creștere este slabă, logaritmică.

2.9 Aplicații ale proceselor de adsorbție în radiochimie

Procesele de adsorbție au o deosebită importanță în cercetările radiochimice îndeosebi în cazul când se lucrează cu elemente radioactive care nu au izotopi de viață lungă sau izotopi stabili. În astfel de cazuri pot avea loc pierderi mari de substanță radioactivă ca urmare a proceselor de adsorbție pe filtre, pe pereții vaselor și ustensilelor de laborator, pierderi care uneori pot ajunge la peste 90%. Prin urmare, atunci când se lucrează cu astfel de substanțe radioactive este absolut necesară cunoașterea tuturor formelor de adsorbție care pot interveni și care trebuie avute în vedere pentru ca rezultatele obținute să fie corecte. Diminuarea sau chiar anularea efectelor negative pe care le pot avea fenomenele de adsorbție se poate face prin trei procedee mai importante:

- folosirea unui purtător sau antrenor izotopic sau izomorf;

- saturarea pereților vaselor și filtrelor cu substanța radioactivă respectivă prin operații repetate folosind aceeași substanță radioactivă până când cantitatea acesteia din soluție nu se mai modifică în urma operației respective;

- folosirea, atunci când este posibil, a unor soluții acide când excesul mare de ioni de hidroniu duce la micșorarea substanțială a adsorbției secundare de schimb și implicit a coeficientului global de adsorbție, dacă acest fenomen este nedorit.

Există însă și multe domenii în care procesele de adsorbție au aplicații utile și dintre cele mai importante. Sunt numeroase cazuri în care se aplică procesele de adsorbție secundară de schimb pe precipitate de hidroxizi și alți compuși cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafață specifică mare. Adsorbția pe hidroxizi metalici se aplică la obținerea așa numitelor preparate cu emanație puternică pe bază de radiu, radiotoriu și actiniu. Acestea sunt hidroxizi de toriu și de lantan cu suprafață specifică mare pe care sunt adsorbiți izotopii radioactivi respectivi. Astfel de preparate degajă emanația acumulată în ele, chiar la temperatură obișnuită.

Fenomenele de adsorbție își găsesc largi aplicații în obținerea izotopilor radioactivi artificiali. Metodele bazate pe folosirea adsorbției secundare de schimb permit separarea fără purtător a unui mare număr de izotopi radioactivi obținuți în urma unor reacții nucleare. Așa spre exemplu, separarea izotopului cromului rezultat din reacția ${}^{51}_{23}V(d,2n){}^{51}_{24}Cr$, atât de substanța țintă cât și de impuritățile radioactive se face cu ajutorul adsorbției pe hidroxid feric. Analog se separă izotopul manganului rezultat din reacția ${}^{52}_{24}Cr(d,2n){}^{52}_{25}Mn$, exemplele de acest fel fiind numeroase.

Un alt domeniu în care adsorbția secundară de schimb își găsește largi aplicații, este îndepărtarea impurităților radioactive, atunci când se studiază randamentul într-un anumit radionuclid, al procesului de fisiune a uraniului și altor elemente grele și supergrele. În aceste cazuri se apelează la repetări multiple ale proceselor de precipitare cu purtători nespecifici pentru radionuclidul urmărit, din soluții ce conțin produșii de fisiune. Ca purtători nespecifici, care acționează în principal ca adsorbanți în procesele de adsorbție secundară de schimb, se folosesc mai ales hidroxizi de fier și de toriu, fosfat și sulfură de bismut, carbonat de bariu și alții.

Să menționăm în final un alt domeniu de o deosebită importanță și anume purificarea apelor reziduale de impurități radioactive, în special în energetica nucleară. Ca adsorbanți se folosesc mai ales cărbunele activ, silicagel activat, diferite tipuri de argile. Pentru mărirea eficienței purificării, adesea se folosesc și procedee de floculare care îmbină procesele de adsorbție cu captarea mecanică a particulelor de impurități radioactive, în special sub formă de pseudoradiocoloizi. În acest caz, de obicei se adaugă la apa ce urmează a fi purificată, reactivi cum ar fi: sulfat de aluminiu, clorură ferică, fosfat trisodic, oxid de calciu. Prin aceasta se formează hidroxizi sau fosfați greu solubili de fier și aluminiu care au o mare suprafață specifică pe care se adsorb puternic impuritățile radioactive existente în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție. Prin astfel de procedee se pot îndepărta din apele uzate peste 99% din impuritățile radioactive pe care acestea le conțin.

Există evident și multe alte domenii în care procesele de adsorbție trebuie cunoscute și studiate atât pentru a putea evita sau diminua efectele lor atunci când acestea sunt nedorite cât și pentru a le folosi atunci când ele se dovedesc a fi utile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 3

DISTRIBUTIA SUBSTANTELOR RADIOACTIVE ÎNTRE DOUĂ FAZE LICHIDE. EXTRACTIA CU SOLVENTI

3.1 Mărimi care caracterizează procesul de distribuție între două faze lichide

În sensul său cel mai larg, extracția este un proces prin care se realizează un transfer de masă între două sau mai multe faze ale unui sistem heterogen. Starea de agregare a fazelor poate fi în principiu solidă, lichidă sau gazoasă. Termenul de **extracție cu solvenți** se referă însă la procesul în care transferul de masă se realizează între **două faze lichide** din care una este o soluție apoasă iar cealaltă, o substanță organică insolubilă în apă (un solvent organic), de unde provine și denumirea de **extracție cu solvenți**. Această semnificație o vom avea în vedere în continuare, precizând că în alte situații posibile există alți termeni consacrați.

În orice proces de extracție sistemul va evolua spre o stare de echilibru termodinamic în care concentrațiile speciei care se distribuie (distribuentului sau solutului) în cele două faze rămân constante în timp. Cele două faze lichide, în cazul ideal, sunt total nemiscibile între ele, dar în practică solubilitatea lor reciprocă trebuie să fie cât mai mică. Ele trebuie de asemenea să aibă densități diferite și o viscozitate cât mai redusă.

Starea de echilibru de distribuție sau de repartiție se va realiza atunci când potențialele chimice ale solutului în cele două faze devin egale. Notând cu indice "aq" faza apoasă și respectiv, cu indice "org" cea organică, condiția de echilibru termodinamic este:

$$\mu_{(aq)} = \mu_{org} \text{ sau } \mu^0_{(aq)} + RT\ln a_{(aq)} = \mu^0_{(org)} + RT\ln a_{(org)}$$

ceea ce se poate scrie:

$$RT\ln a_{(org)} - RT\ln a_{(aq)} = \mu^0_{(aq)} - \mu^0_{(org)} \text{ de unde:}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln \frac{a_{(org)}}{a_{(aq)}} = \frac{\mu^0_{(aq)} - \mu^0_{(org)}}{RT}$$ sau în formă exponențială:

$$\frac{a_{(org)}}{a_{(aq)}} = \exp\left[\frac{\mu^0_{(aq)} - \mu^0_{(org)}}{RT}\right] \quad (3.1)$$

În condiții standard definite și la temperatură constantă, partea dreaptă a ecuației (3.1) este o mărime constantă pe care o vom nota cu K_D și se numește **constanta de distribuție**. Relația (3.1) devine:

$$\frac{a_{(org)}}{a_{(aq)}} = \frac{c_{(org)} \cdot \gamma_{(org)}}{c_{(aq)} \cdot \gamma_{(aq)}} = K_D \quad (3.2)$$

care se numește **legea de distribuție Berthelot-Nernst** și în care:

$a_{(org)}$ și $\gamma_{(org)}$ sunt activitatea și respectiv coeficientul de activitate a solutului în faza organică;

$a_{(aq)}$ și $\gamma_{(aq)}$ sunt de asemenea activitatea și respectiv coeficientul de activitate în faza apoasă;

$c_{(org)}$ și $c_{(aq)}$ reprezintă concentrațiile solutului în cele două faze: organică și respectiv apoasă.

Constanta de distribuție K_D ca orice constantă de echilibru, este o funcție numai de natura substanței și de condițiile de echilibru (temperatură, presiune).

Vom numi **raport sau coeficient de distribuție** D, raportul concentrațiilor solutului în faza organică și respectiv cea apoasă:

$$D = \frac{c_{(org)}}{c_{(aq)}} \quad (3.3)$$

Din ecuațiile (3.2) și (3.3) rezultă imediat corelația dintre aceste mărimi:

$$K_D = D \cdot \frac{\gamma_{(org)}}{\gamma_{(aq)}} \quad \text{sau} \quad D = K_D \cdot \frac{\gamma_{(aq)}}{\gamma_{(org)}} \quad (3.4)$$

În soluții ideale, în absența unor procese de disociere sau asociere în cele două faze, la miscibilitate nulă a acestor faze și în absența interacțiunilor dintre moleculele de solut și cele de solvent în ambele faze, $\gamma_{(org)} = \gamma_{(aq)} = 1$ și atunci, la temperatură și presiune constante, rezultă:

$$K_D = D = \frac{c_{(org)}}{c_{(aq)}} \quad (3.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care este legea de distribuție Berthelot-Nernst pentru sisteme ideale. În practică, astfel de cazuri se întâlnesc destul de rar. În marea majoritate a cazurilor, raportul de distribuție D nu este o constantă ci depinde de concentrația distribuentului sau solutului.

Daca distribuentul suferă procese de disociere în faza apoasă:

$$Me_mA_n \Leftrightarrow mMe^{n+} + nA^{m-}$$

atunci activitatea termodinamică a acestuia în soluția apoasă va fi:

$$a_{aq} = \gamma_{(+)}^{m}\left[Me^{n+}\right]_{aq}^{m} \cdot \gamma_{(-)}^{n}\left[A^{m-}\right]_{aq}^{n} = \left[Me^{n+}\right]_{aq}^{m} \cdot \left[A^{m-}\right]_{aq}^{n} \cdot \gamma_{(\pm)}^{m+n} \qquad (3.6)$$

în care:

$\left[Me^{n+}\right]_{aq}$ și $\left[A^{m-}\right]_{aq}$ sunt concentrațiile molare (sau molale) ale cationului și respectiv anionului;

$\gamma_{(+)}$ și $\gamma_{(-)}$ sunt coeficienții termodinamici de activitate pentru cation, și respectiv anion;

$\gamma_{(\pm)}$ este coeficientul termodinamic mediu de activitate pentru ambii ioni.

În faza organică, în absența disocierii, activitatea termodinamică a distribuentului va fi:

$$a_{org} = \left[Me_mA_n\right]_{org} \cdot \gamma_{org} \qquad (3.7)$$

unde $[Me_mA_n]_{org}$ reprezintă concentrația molară (sau molală) a substanței ce se distribuie în faza organică iar γ_{org}, coeficientul termodinamic de activitate corespunzător.

Ținând cont de relațiile (3.2), (3.6) și (3.7) se obține:

$$K_D = \frac{[Me_mA_n]_{org} \cdot \gamma_{org}}{[Me^{n+}]_{aq}^{m} \cdot [A^{m-}]_{aq}^{n} \cdot \gamma_{(\pm)}^{m+n}} \qquad (3.8)$$

O expresie similară se poate obține pentru cazul când în faza organică are loc un proces de disociere sau eventual, în ambele faze.

Adesea, apa și solventul organic interacționează chimic cu distribuentul ceea ce complică forma dependenței constantei de distribuție de concentrația acestuia. Pentru cazul general un astfel de proces poate fi reprezentat astfel:

$$mMe_{(aq)}^{n+} + nA_{(aq)}^{m-} + pH_2O + qS_{org} \Leftrightarrow \{Me_mA_n(H_2O)_p \cdot S_q\}_{org}$$

Constanta de distribuție în acest caz este:

$$K_D = \frac{[Me_mA_n(H_2O)_pS_q]_{org} \cdot \gamma_{org}}{[Me^{n+}]_{aq}^{m} \cdot [A^{m-}]_{aq}^{n} \cdot a_{H_2O}^{p} \cdot a_s^{q} \cdot \gamma_{(\pm)}^{m+n}} \qquad (3.9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde: $[Me_mA_n(H_2O)_pS_q]_{org}$ reprezintă concentrația distribuentului în faza organică;

a_{H_2O} este activitatea termodinamică a apei în faza apoasă;

a_s este activitatea termodinamică a solventului organic sau a agentului de extracție în faza organică.

În acest caz s-a presupus că în faza organică nu au loc procese de disociere. Coeficientul de distribuție al cationului este:

$$D_{Me^{n+}} = \frac{m[Me_mA_n(H_2O)_pS_q]_{org}}{[Me^{n+}]_{aq}} \qquad (3.10)$$

iar cel al anionului va fi:

$$D_{A^{m-}} = \frac{n[Me_mA_n(H_2O)_pS_q]_{org}}{[A^{m-}]_{aq}} \qquad (3.11)$$

Făcând raportul dintre ecuațiile (3.9) și (3.10) rezultă:

$$\frac{K_D}{D_{Me^{n+}}} = \frac{\gamma_{org}}{n\cdot[Me^{n+}]_{aq}^{m-1}\cdot a_{H_2O}^p\cdot a_s^q\cdot\gamma_{(\pm)}^{m+n}\cdot[A^{m-}]_{aq}^{m+n}} \quad \text{sau}$$

$$D_{Me^{n+}} = \frac{n\cdot K_D\cdot[Me^{n+}]_{aq}^{m-1}\cdot a_{H_2O}^p\cdot a_s^q\cdot\gamma_{(\pm)}^{m+n}\cdot[A^{m-}]_{aq}^{n}}{\gamma_{org}} \qquad (3.12)$$

Analog, pentru coeficientul de distribuție al anionului, împărțind relația (3.9) la relația (3.11) se obține:

$$D_{A^{m-}} = \frac{n\cdot K_D\cdot[A^{m-}]_{aq}^{n-1}\cdot a_{H_2O}^p\cdot a_s^q\cdot\gamma_{(\pm)}^{m+n}\cdot[Me^{n+}]_{aq}^{m}}{\gamma_{org}} \qquad (3.13)$$

Din ecuația (3.12) rezultă că pentru m > 1, coeficientul sau raportul de distribuție al cationului variază odată cu concentrația acestuia în faza apoasă. El este proporțional și cu coeficientul mediu de activitate din faza apoasă care crește odată cu concentrația unui alt compus ionic în faza apoasă, efect denumit **de salefiere** (salting-out). Așadar, creșterea concentrației cationului duce la o creștere a raportului de distribuție iar eventualele procese de asociere în faza organică determină tot o creștere a acestui raport de distribuție. Diluarea agentului de extracție cu un solvent inert va determina micșorarea valorii coeficientului sau raportului de distribuție.

Din ecuația (3.13) se pot deduce concluzii similare și pentru variația coeficientului de distribuție al anionului. Un sistem de tipul celui prezentat îl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

constituie extracția cationilor Th^{4+} sau a celor de uranil UO_2^{2+} din soluții azotice cu tributilfosfat (TBP):

$$Th^{4+}_{(aq)} + 4NO^-_{3(aq)} + 2TBP_{(org)} \Leftrightarrow \{Th(NO_3)_4 \cdot 2TBP\}_{org}$$

pentru care constanta de distribuție are expresia:

$$K_D = \frac{[Th(NO_3)_4 \cdot 2TBP]_{org} \cdot \gamma_{org}}{\gamma^5_{(\pm)} \cdot [Th^{4+}]_{aq} \cdot [NO_3^-]^4_{aq} \cdot [TBP]^2_{org} \cdot \gamma^2_{TBP}} \qquad (3.14)$$

De asemenea:

$$UO^{2+}_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} + 2TBP_{(org)} \Leftrightarrow \{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP\}_{org}$$

cu constanta de distribuție:

$$K_D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{org} \cdot \gamma_{org}}{\gamma^3_{(\pm)} \cdot [UO_2^{2+}]_{aq} \cdot [NO_3^-]^2_{aq} \cdot [TBP]^2_{org} \cdot \gamma^2_{TBP}} \qquad (3.15)$$

Efectul salting-out, de creștere a coeficientului sau raportului de distribuție în prezența unui electrolit "inert" în faza apoasă, poate fi interpretat calitativ prin micșorarea solubilității distribuentului în faza apoasă ca urmare a micșorării cantității de "apă liberă" datorită hidratării cationilor electrolitului. Acest efect se accentuează dacă electrolitul "inert" are un ion comun cu distribuentul. De exemplu, la extracția azotatului de uranil cu acetat de etil din soluție apoasă, creșterea procentuală a coeficientului de distribuție este de 30% în prezența NH_4NO_3, 3M, 54% în prezența $Ca(NO_3)_2$ 1.5M și 69% în prezența de $Fe(NO_3)_3$ de concentrație 1M.

Există și cazuri când prezența unui electrolit în faza apoasă determină o micșorare a coeficientului de distribuție, efect numit "salting-in" dar acestea sunt mult mai rar întâlnite.

3.2 Mărimi care caracterizează separarea substanțelor radioactive prin extracție

Separarea și purificarea substanțelor radioactive prin extracție prezintă o deosebită importanță practică în radiochimie. Ea se folosește la purificarea și concentrarea substanțelor radioactive în volume mici, se poate aplica într-un domeniu larg de concentrații, necesită aparatură simplă, ușor accesibilă, timp scurt pentru separare ceea ce adesea este esențial pentru separarea izotopilor de viață scurtă. De asemenea, deosebit de important este faptul că procesul de separare prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

extracție poate fi relativ ușor automatizat și deci se poate aplica și în cazul când se lucrează cu activități mari și foarte mari, situații întâlnite mai ales la reprocesarea chimică a combustibilului nuclear epuizat.

Să notăm cu m_0 cantitatea de substanță ce trebuie extrasă și care se găsește într-un volum V de fază apoasă. Pentru extracție se folosește un volum v de fază organică. Din relația (3.3) rezultă:

$$D = \frac{\frac{m_0 - m_1}{v}}{\frac{m_1}{V}} \text{ sau } D \cdot \frac{m_1}{V} = \frac{m_0 - m_1}{v}$$

în care m_1 reprezintă cantitatea de substanță care a rămas în faza apoasă la echilibru.

Explicitând pe m_1 din această expresie vom avea:

$$D \cdot \frac{m_1}{V} = \frac{m_0}{v} - \frac{m_1}{v} \text{ de unde: } m_1\left(\frac{D}{V} + \frac{1}{v}\right) = \frac{m_0}{v}$$

și în final: $m_1 = m_0 \frac{V}{Dv + V}$ (3.16)

Dacă se face o a doua extracție folosind din nou un volum v de fază organică se va obține o expresie analogă a cantității rămase în faza apoasă, m_2, după a doua extracție:

$$m_2 = m_1 \frac{V}{Dv + V}$$

în care înlocuind pe m_1 cu expresia sa din (3.16) rezultă:

$$m_2 = m_0\left(\frac{V}{Dv + V}\right)^2 \quad (3.17)$$

Dacă se fac n extracții, folosind de fiecare dată același volum v de fază organică, în faza apoasă va mai rămâne:

$$m_n = m_0\left(\frac{V}{Dv + V}\right)^n \quad (3.18)$$

Vom defini coeficientul de extracție ε, prin relația:

$$\varepsilon = D\frac{v}{V} \quad (3.19)$$

și factorul de recuperare sau fracția extrasă, după n extracții, R_n, ca raportul dintre cantitatea totală de substanță extrasă în cele n extracții și cantitatea inițială m_0:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \qquad (3.20)$$

Relația dintre ε și R_n se obține ușor înlocuind în (3.20) valoarea lui m_n din (3.18) și ținând cont de (3.19):

$$R_n = 1 - \frac{m_n}{m_0} = 1 - \left(\frac{V}{Dv + V}\right)^n = 1 - \left(\frac{1}{\frac{Dv}{V} + 1}\right)^n = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon + 1}\right)^n \text{ adică:}$$

$$R_n = \frac{(\varepsilon + 1)^n - 1}{(\varepsilon + 1)^n} \qquad (3.21)$$

Pentru o singură extracție, fracția extrasă va fi: $R_1 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}$ (3.22)

Factorul de recuperare se exprimă de obicei în procente:

$$R_n(\%) = \frac{(\varepsilon + 1)^n - 1}{(\varepsilon + 1)^n} \cdot 100 \qquad (3.23)$$

Relațiile (3.18) și (3.23) arată că, pentru un volum total dat de fază organică (agent de extracție), eficiența extracției este mai mare (factorul de recuperare are valoare mai mare) dacă în locul unei singure extracții cu întregul volum de agent de extracție se fac mai multe extracții cu volume mai mici de extractant.

Dacă o soluție conține două substanțe care se extrag cu un extractant dat, separarea lor în procesul de extracție depinde de selectivitatea extracției α, care se definește prin relația:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \text{ sau } \quad \ln \alpha = \ln \frac{D_1}{D_2} \qquad (3.24)$$

în care D_1 și D_2 reprezintă coeficienții de distribuție (rapoartele de distribuție) ai celor două substanțe care se extrag. Rezultă că selectivitatea separării prin extracție va fi influențată de toți factorii care au un efect diferit asupra coeficienților de distribuție ai celor două substanțe supuse extracției, cum ar fi: temperatura, compoziția soluției, mecanismul acțiunii agentului de extracție, etc.

În multe cazuri distribuentul se repartizează sub forma mai multor specii chimice într-una sau în ambele faze ale sistemului de extracție. Coeficientul de distribuție exprimat prin relația (3.3) este definit fără ambiguitate pentru o specie chimică dată a cărei concentrație în cele două faze este univoc determinată. În cazul în care distribuentul poate apărea sub forma mai multor specii chimice ca urmare a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unor procese de disociere, asociere, polimerizare, complexare, etc., se defineşte coeficientul global de repartiţie, P, ca raportul stoichiometric între sumele tuturor concentraţiilor speciilor chimice prezente în cele două faze:

$$P = \frac{\sum_i [B_i]_{org}}{\sum_j [B_j]_{aq}} \qquad (3.25)$$

Interacţiile dintre aceste specii chimice existente în fiecare fază influenţează puternic procesul de distribuţie afectând în mare măsură concentraţiile speciilor extractibile. Dacă se cunosc toate aceste interacţii se pot evalua coeficienţii de distribuţie în funcţie de condiţiile experimentale. În faza apoasă aceştia sunt afectaţi în principal de procesele de ionizare, de oxido-reducere şi de complexare iar în faza organică, în special de procese de asociere între moleculele de acelaşi tip (polimerizare). Un exemplu simplu care ilustrează clar deosebirea dintre coeficientul sau raportul de distribuţie D şi coeficientul global de repartiţie P, îl reprezintă extracţia iodului cu CCl_4 din medii apoase acide. La diluţii infinite şi la 25^{0}C coeficientul de distribuţie al I_2 este:

$$D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}} = 89,9$$

Coeficientul global de repartiţie, considerând toate speciile chimice sub forma cărora se poate găsi iodul, va fi:

$$P = \frac{2[I_2]_{org}}{2[I_2]_{aq} + 3[I_3^-]_{aq} + [I^-]_{aq}} \qquad (3.26)$$

Pentru a putea însuma concentraţiile molare de la numitorul acestei expresii ele trebuie să exprime numărul de atomi de iod şi ca urmare, aceste concentraţii molare se înmulţesc fiecare cu numărul corespunzător de atomi (sau ioni) de iod din specia chimică respectivă.

Dacă interesează numai distribuţia iodului molecular, atunci această expresie devine:

$$P = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}} \qquad (3.27)$$

deoarece în faza apoasă, în prezenţa ionilor iodură, I^- se formează complexul I_3^-, a cărui constantă de instabilitate, K_{inst}, se defineşte astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I^-_{3(aq)} \Leftrightarrow I_{2(aq)} + I^-_{(aq)};\ K_{inst} = \frac{[I_2]_{aq} \cdot [I^-]_{aq}}{[I^-_3]_{aq}} \qquad (3.28)$$

Din (3.27) rezultă:

$$\frac{1}{P} = \frac{[I_2]_{aq}}{[I_2]_{org}} + \frac{[I^-_3]_{aq}}{[I_2]_{org}}$$

care ținând cont de relațiile (3.25) și (3.28) devine:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{D} + \frac{1}{K_{inst} \cdot D} \cdot [I^-]_{aq} \qquad (3.29)$$

Reprezentând grafic $\frac{1}{P}$ funcție de $[I^-]_{aq}$ se obține o dreaptă a cărei ordonată la origine este $\frac{1}{D}$ iar panta are valoarea $tg\alpha = \frac{1}{K_{inst} \cdot D}$. Deci măsurând experimental coeficientul global de repartiție, P, la diferite concentrații ale ionilor iodură, I^-, în faza apoasă se obține atât valoarea coeficientului de distribuție al iodului molecular cât și constanta de instabilitate a complexului $[I^-_3]$.

În cazul în care în faza organică au loc procese de asociere (polimerizare) de tipul:

$$nB_{(org)} \Leftrightarrow (B)_{n(org)} \text{ cu } K_{asoc} = \frac{[(B)_n]_{org}}{[B]^n_{org}} \qquad (3.30)$$

va avea loc și echilibrul simultan:

$$B_{(aq)} \Leftrightarrow B_{(org)} \text{ cu } D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}} \qquad (3.31)$$

Expresia coeficientului global de repartiție va fi:

$$P = \frac{\sum_i [B_i]_{org}}{\sum_j [B_j]_{aq}} = \frac{[B]_{org} + n[(B)_n]_{org}}{[B]_{aq}} \qquad (3.32)$$

care, ținând cont de (3.30) și (3.31) devine:

$$P = D + \frac{n \cdot K_{asoc} \cdot [B]^n_{org}}{[B]_{aq}} = D + \frac{n \cdot K_{asoc} \cdot [B]^n_{org}}{[B]_{aq}} \cdot \frac{[B]^{n-1}_{aq}}{[B]^{n-1}_{aq}}$$

adică: $P = D + n \cdot K_{asoc} \cdot D^n \cdot [B]^{n-1}_{aq}$ (3.33)

În cazul unei dimerizări, când n = 2, rezultă:

$$P = D + 2 \cdot K_{asoc} \cdot D^2 \cdot [B]_{aq} \qquad (3.34)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Şi în acest caz, reprezentarea grafică a lui P funcţie de concentraţia distribuentului B în faza apoasă, este o dreaptă cu panta $tg\alpha = 2K_{asoc} \cdot D^2$ şi ordonata la origine egală cu D, adică determinând experimental coeficientul global de repartiţie la diferite concentraţii ale distribuentului în faza apoasă se obţine coeficientul de distribuţie al monomerului şi constanta de asociere a acestuia în faza organică sub formă de dimer.

Un exemplu concret îl constituie distribuţia acidului acetic în sistemul apă-benzen în care au loc următoarele echilibre:

În faza apoasă: $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

cu constanta de ionizare: $K_a = \dfrac{[CH_3COO^-]_{aq} \cdot [H_3O^+]_{aq}}{[CH_3COOH]_{aq}}$ (3.35)

În faza organică: $2CH_3COOH_{(org)} \Leftrightarrow (CH_3COOH)_{2(org)}$

cu constanta de asociere. $K_{asoc} = \dfrac{[(CH_3COOH)_2]_{org}}{[CH_3COOH]^2_{org}}$ (3.36)

Între faze: $(CH_3COOH)_{(aq)} \Leftrightarrow (CH_3COOH)_{org}$

cu coeficientul de distribuţie $D = \dfrac{[CH_3COOH]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq}}$ (3.37)

Expresia coeficientului global de repartiţie va fi:

$$P = \frac{[CH_3COOH]_{org} + 2[(CH_3COOH)_2]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq} + [CH_3COO^-]_{aq}} \quad (3.38)$$

Introducând în această expresie $[(CH_3COOH)_2]_{org}$ obţinută din (3.36) şi $[CH_3COO^-]$ obţinută din (3.35), după unele transformări simple şi ţinând cont de (3.37) rezultă;

$$P = \frac{D(1 + 2K_{asoc} \cdot [CH_3COOH]_{org})}{1 + K_a / [H_3O^+]_{aq}} \quad (3.39)$$

Această relaţie scoate clar în evidenţă dependenţa coeficientului global de repartiţie de pH-ul fazei apoase, precum şi de concentraţia acidului acetic monomer din faza organică.

În încheiere putem spune că o aplicare eficientă a extracţiei pentru separarea substanţelor radioactive, necesită cunoaşterea valorilor coeficienţilor globali de repartiţie în funcţie de condiţiile concrete în care se realizează extracţia. Acestea se obţin, de obicei, din date experimentale sau, în unele cazuri simple, se pot obţine şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prin calcul pornind de la valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor ce au loc. În figura 3.1 este prezentată dependența eficienței unei extracții (valoarea factorului de recuperare într-o singură extracție) de valoarea coeficientului global de repartiție, când volumele celor două faze sunt egale. Extracția poate fi considerată practic totală dacă valoarea acestui factor de recuperare depășește 99%, ceea ce se obține doar la valori ale lui P de ordinul 10^3, care se întâlnesc foarte rar în practică. Pentru separări cantitative se efectuează, de obicei, extracții repetate cu volume mai mici de fază organică, eficiența extracției crescând în acest fel substanțial.

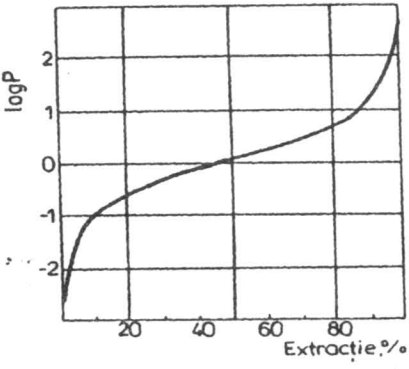


Fig. 3-1: *Eficiența extracției funcție de coeficientul global de repartiție în sisteme cu volume egale ale fazelor*

3.3 Sinergismul în separarea substanțelor radioactive prin extracție

Fenomenul de sinergism în procesele de extracție a fost pus în evidență prima dată în anul 1954 de către Cunninghame, Scargil și Wilis care, studiind extracția azotaților de prazeodim și neodim din soluții apoase de acid azotic cu un amestec de tenoiltrifluoracetonă (HTTA) și tributilfosfat (TBP) în benzen, au constatat că valorile coeficienților de distribuție pentru o anumită compoziție a amestecului de extractanți sunt mult mai mari decât suma valorilor pentru fiecare extractant în parte, când acesta se folosește singur. Astfel, dacă extracția se face cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

HTTA 0.2M în benzen, se obțin valorile coeficienților de distribuție D_{Pr} = 0,22 și D_{Nd} = 0,30. Dacă însă în faza organică se mai adaugă 3% TBP aceste valori cresc brusc la D_{Pr} = 60 și respectiv D_{Nd} = 100. Fenomenul a fost constatat la scurt timp și în cazul extracției uraniului cu amestecuri de extractanți organofosforici acizi și neutri iar Coleman a introdus în 1958 termenul de extracție sinergică.

Notând cu D_{12} coeficientul de distribuție al unei specii chimice în cazul utilizării unor amestecuri de doi extractanți și cu D_1, respectiv D_2, coeficienții de distribuție când se utilizează fiecare extractant separat, se poate scrie:

$$D_{12} = D_1 + D_2 + \Delta D \qquad (3.40)$$

în care ΔD reprezintă gradul îmbunătățirii sinergice a extracției. Pentru a caracteriza în general astfel de sisteme de extracție se definește un coeficient sinergic, gama, numeric egal cu logaritmul raportului dintre D_{12} și suma (D_1+D_2).

$$\gamma = \log \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \qquad (3.41)$$

Dacă $\gamma > 0$ avem cazul unui **sinergism pozitiv** iar atunci când $\gamma < 0$ avem un **sinergism negativ** sau **efect antagonic**. Dacă diminuarea coeficientului de distribuție la folosirea unui amestec de extractanți se constată pe întreg domeniul de concentrații ale extractanților este corect termenul de sinergism negativ. Există însă cazuri când la o anumită compoziție a amestecului de extractanți, efectul de sinergism este pozitiv și numai în alt domeniu de concentrații se constată micșorarea valorilor coeficientului de distribuție. În asemenea cazuri este mai indicată folosirea termenului de **efect antagonic** pe acel domeniu de concentrații.

În general, sinergismul se explică prin existența unor interacții între moleculele celor doi extractanți în faza organică în urma cărora se formează un complex mixt care conține distribuentul și moleculele celor doi extractanți într-o anumită proporție. Efectul, în ansamblu, se datorează modificării activității termodinamice și deci a capacității de extracție a celor doi extractanți când se găsesc unul în prezența celuilalt, precum și variației compoziției speciilor ce conțin distribuentul în faza organică cu doi extractanți, față de cazul când se utilizează un singur extractant.

Numeroase cercetări experimentale efectuate în acest domeniu în ultimii ani au demonstrat că folosirea HTTA în combinație cu diverși extractanți organofosforici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru extracția lantanoidelor și actinoidelor poate duce la creșteri foarte mari ale coeficienților de distribuție, de până la 10^8. Au fost puse în evidență numeroase alte sisteme în care apare fenomenul de sinergism, majoritatea fiind alcătuite dintr-un agent de chelatizare și un agent neutru sau agent de solvatare, cum ar fi: alcooli, cetone, eteri, diferite baze organice, etc. Ca agenți de chelatizare se folosesc și alți compuși din clasa dicetonelor cum ar fi: acetilacetona, benzoilacetona, dibenzoilmetanul sau compuși ca dimetilglioxima, β-izopropiltropolona și mulți alții.

Un rol important în creșterea coeficientului sinergic îl are și diluantul folosit. Aceste creșteri sunt cu atât mai importante cu cât este mai mică polaritatea moleculelor diluantului. (Cloroform < benzen < tetraclorura de carbon < hexan < ciclohexan). Pentru un sistem de extracție dat, coeficientul sinergic depinde semnificativ de natura și structura electronică a ionului metalic ce se distribuie. Acesta crește cu creșterea razei ionice a metalului, cu toate că stabilitatea chelaților metalici de obicei scade cu creșterea razei ionice. Efecte de sinergism s-au constatat și în cazul extracției unor ioni metalici în prezența altor ioni în faza apoasă. Astfel, cesiul se extrage cu HTTA cu valori mult mai mari ale coeficientului de distribuție atunci când în soluția apoasă se găsesc și ioni uranil, Ca^{2+} sau Na^{+}, decât în lipsa acestora. De asemenea, ionii Tl^{3+}, în microconcentrații se extrag în unele amine cu masa molară mare, mult mai bine în prezența unor macrocantități de In^{3+} sau Fe^{3+}.

Combinații sinergice interesante de trei agenți de extracție din clase diferite au fost recent studiate pentru extracția uraniului (VI). Astfel, s-au folosit sistemele TBP + Difenilsulfoxid + 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolonă-5 (PhMBP) și TBP + PhMBP + clorură de fenilarsoniu. În cazul ambelor sisteme au fost puse în evidență creșteri semnificative ale coeficientului sinergic.

3.4 Clasificarea sistemelor extractibile

Un proces de extracție cu solvenți implică patru etape distincte:

- formarea speciei chimice extractibile și punerea sa în contact intim cu cele două faze ce constituie sistemul adoptat pentru extracție;
- sedimentarea, adică separarea extractului de rafinat;
- decantarea sau izolarea extractului de rafinat;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- obținerea componenților separați și eventual recuperarea solvenților.

Formarea speciei extractibile adecvate constituie o etapă deosebit de importantă a oricărui proces de separare prin extracție, de ea depinzând eficiența separării. În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt cele mai importante tipuri de compuși ce constituie specii chimice extractibile întâlnite în procesele de separare și purificare a substanțelor radioactive prin extracție cu solvenți.

3.4.1 Extracția sub formă de specii chimice simple

În această categorie intră acele sisteme în care există aceleași molecule, mai rar atomi, care se distribuie în ambele faze. Ca exemple se pot da iodul și alți halogeni, unele halogenuri covalente ($AsCl_3$, $GeCl_4$, SnI_4 etc), unii oxizi cum ar fi OsO_4 sau RuO_4, etc., toate fiind substanțe cu tensiuni de vapori mari la temperatura obișnuită. Pentru extracția unor astfel de specii se utilizează de obicei solvenți inerți, care nu reacționează chimic cu distribuentul. Distribuția între cei doi solvenți nemiscibili se realizează după legea lui Nernst, raportul coeficienților de activitate în cele două faze fiind apropiat de unitate. Coeficientul de distribuție este aproximativ egal cu raportul solubilităților în cele două faze. Pentru astfel de sisteme se utilizează îndeosebi solvenți ce nu conțin oxigen, mai ales compuși halogenați ca tetraclorura de carbon sau cloroformul, aceștia având tendință redusă de a extrage și alte specii prezente eventual în soluția apoasă. Atunci când distribuția se abate semnificativ de la legea lui Nernst, în soluția apoasă au loc procese de ionizare sau de hidroliză. În astfel de cazuri distribuția este dependentă de pH-ul fazei apoase.

Această extracție sub formă de specii chimice simple este relativ rar întâlnită în radiochimie.

3.4.2 Extracția sub formă de perechi de ioni

Anumite substanțe, printre care și unii reactivi organici, au un grad mare de ionizare în soluție apoasă, generând cationi sau anioni de dimensiuni mari care se pot cupla cu ioni de sarcină opusă, de asemenea de dimensiuni mari, formând astfel compuși ionici puțin solubili în apă. Astfel de perechi ionice au un grad de hidratare foarte redus și sunt în general solubile în solvenți organici putând fi deci separate prin extracție cu astfel de solvenți.

Există multe sisteme de acest tip dintre care menționăm:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- extragerea arsenului sub formă de perrenat de tetrafenil arsoniu $[(C_6H_5)_4As^+][ReO_4^-]$ sau tetrafenil arsoniu hexacloriridiu $[(C_6H_5)_4As^+]_2[IrCl_6^{2-}]$;

- extragerea uraniului sub formă de tetralchilamoniu-uranil-oxinat $[R_4N^+][UO_2Ox_3^-]$ în care R reprezintă un radical alchil iar Ox^- este anionul 8-hidroxichinoleinei;

- extragerea cesiului sub formă de cesiu-tetrafenilborat $[Cs^+][B(C_6H_5)_4^-]$, etc.

Capacitatea de a se extrage a unor astfel de perechi de ioni depinde de sarcina electrică a ionilor care se extrag şi de natura solventului organic. Adesea este necesară folosirea unor solvenţi organici cu constanta dielectrică mare care favorizează disocierea perechilor de ioni, solvenţi cum sunt nitrometanul sau nitrobenzenul. Se extrag mai bine perechi de ioni monovalenţi sau cu sarcină electrică mică. De exemplu, ionul tetrafenilarsoniu se extrage în cuplu cu ReO_4^- dar nu şi cu MoO_4^{2-} sau cu $[Fe(CN)_6]^{3-}$. În mod analog se comportă şi ionul tetrafenilfosfoniu folosit adesea pentru separarea prin extracţie a unor ioni metalici dificil de separat prin alte procedee.

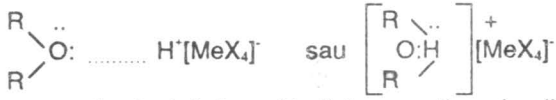
3.4.3 Extracţia sub formă de specii solvatate

Solubilitatea unei substanţe se explică prin stabilirea unor legături intermoleculare între moleculele acesteia şi cele ale solventului, proces numit în general solvatare, iar când solventul este apa, acesta a căpătat denumirea de hidratare. Un ion se solvatează cu atât mai puternic, adică numărul de molecule legate şi energia degajată sunt cu atât mai mari cu cât volumul ionului este mai mic şi sarcina sa electrică mai mare, lucru explicat prin intensitatea mai mare a câmpului electric din jurul unui astfel de ion cu rază mică şi sarcină electrică mare.

Agenţii de extracţie care formează specii solvatate conţin în moleculele lor, de obicei, atomi donori de electroni, în special oxigen legat de carbon, fosfor sau sulf, oxigen ce are un caracter bazic accentuat. În funcţie de tăria bazică a acestui oxigen şi de natura distribuentului, speciile solvatate pot avea o stoichiometrie bine definită.

Acest tip de extracţie este întâlnit în cazul acizilor metal-complex de tipul $H[Me(III)X_4]$ care se extrag de obicei cu eteri prin formarea unor legături între hidrogenul acidului complex $H[MeX_4]$ şi atomul de oxigen cu caracter bazic al eterului. Rezultă o specie chimică solvatată de tipul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



adică o pereche ionică formată dintr-un cation de dimensiuni mari care include moleculele de solvent donoare de electroni și anionul metalului complex.

În mod analog acționează și alți solvenți oxigenați, agenți de solvatare, cum sunt cetonele. Astfel, solventul organic nemiscibil cu apa are rol dublu: atât de solvent de extracție cât și de agent de solvatare care generează specia extractibilă.

O altă clasă importantă de solvenți din această categorie o constituie compușii care conțin atomul de oxigen legat de fosfor, compuși extrem de importanți pentru separarea uraniului, toriului și plutoniului în procesele de prelucrare chimică a combustibililor nucleari. Aceștia vor fi însă tratați mai în detaliu în paragraful 3.4.6.

În concluzie, extractanții care formează speciile extractibile prin solvatare, conțin un atom de oxigen cu proprietăți bazice accentuate (donor de electroni). În sistemele de extracție cu eteri sau cetone, apa face parte din specia extractibilă având rol de punte de legătură între solvent și distribuent, pe când în sistemele de extracție cu compuși organofosforici (cum este tributilfosfatul, TBP) apa este eliminată din specia extractibilă care trece în faza organică. Și în cazul acestor sisteme de extracție trebuie subliniat rolul diluantului "inert" care uneori poate interveni în structura speciilor extrase și prin modificarea activității termodinamice a agentului de solvatare, influențează în mare măsură valorile coeficienților de distribuție.

3.4.4 Extracția sub formă de chelați metalici

Este foarte frecvent întâlnită în procesele de separare și purificare prin extracție. Cel mai adesea, ionii metalici formează complecși de tip chelați prin realizarea unor legături coordinative între ionul metalic și agentul organic de complexare (ligand). Cei mai utilizați complecși de coordinație sunt cei neutri în a căror moleculă reactivul organic participă cu două grupări funcționale astfel încât ionul metalic să fie încorporat într-un ciclu de 5 sau 6 atomi.

Agenții de chelatizare se pot clasidica în trei categorii:

a) Liganzii care conțin numai grupări acide ce formează complecși neutri sau cu sarcină electrică dependentă de valența ionului metalic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Liganzi care conțin grupări acide și grupări ce pot forma legături coordinative din care rezultă de obicei chelați neutri (de exemplu: dimetilglioxima, 8-hidroxichinoleina, etc.)

c) Liganzi care conțin numai grupări ce pot forma legături coordinative (etilendiamina, ortofenantrolina) formând complecși încărcați cu sarcină electrică.

Cel mai des utilizați sunt agenții de complexare din categoria b) care dau chelați de regulă puțin solubili în apă dar solubili în solvenți organici.

Pentru extracția chelaților metalici, se folosesc de preferință solvenți neoxigenați, în special cloroformul și alți compuși halogenați, care dau valori relativ mari ale coeficienților de distribuție.

3.4.4.1 Expresia constantei de echilibru, factori de care depinde

Cunoașterea principiilor teoretice care stau la baza formării complecșilor de tip chelați metalici, permite stabilirea condițiilor optime de realizare a extracției.

Într-un proces de extracție există simultan mai multe echilibre care pot fi interpretate cantitativ. O caracteristică a complecșilor de tip chelați constă în faptul că aceștia au o componentă anorganică (cationul metalic) și una organică, ligandul. Să considerăm un ion metalic, Me^{n+} care reacționează cu anionul organic ligand L^-, formând complexul neutru MeL_n, solubil în faza organică.

În același timp se formează însă și alte specii intermediare ionice, de tipul $[MeL_{n-1}]^+$, $[MeL_{n-2}]^{2+}$, etc., care se formează prin disocierea parțială a complexului și care prezintă o anumită solubilitate în apă, ceea ce diminuează eficiența extracției. Echilibrul global de extracție este determinat de toate echilibrele care se stabilesc simultan în sistem, atât cele principale cât și cele secundare.

Admițând că în anumite condiții experimentale rezultă practic numai complexul neutru MeL_n, celelalte specii intermediare ionice fiind în cantități neglijabile, se poate scrie următoarea reacție de echilibru:

$$(Me^{n+})_{aq} + (nHL)_{org} \Leftrightarrow (MeL_n)_{org} + (nH^+)_{aq}$$

a cărei constantă de echilibru:

$$K_{ext} = \frac{[MeL_n]_{org} \cdot [H^+]^n_{aq}}{[Me^{n+}]_{aq} \cdot [HL]^n_{org}} \qquad (3.42)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o vom numi o constantă de extracție deoarece ea reflectă procesul de extracție propriu-zis și orice factori care duc la creșterea valorii acestei constante măresc eficiența extracției.

Acest echilibru global este de fapt rezultanta mai multor echilibre simultane:

- În faza apoasă au loc echilibrele de disociere:

$HL \Leftrightarrow H^+ + L^-$; cu constanta de ionizare:

$$K_{a(HL)} = \frac{[H^+]_{aq} \cdot [L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}} \qquad (3.43)$$

$MeL_n \Leftrightarrow Me^{n+} + nL^-$; cu constanta de instabilitate:

$$K_{inst} = \frac{[Me^{n+}]_{aq} \cdot [L^-]^n_{aq}}{[MeL_n]_{aq}} \qquad (3.44)$$

-Între cele două faze au loc echilibrele de distribuție:

$(HL)_{aq} \Leftrightarrow (HL)_{org}$ cu coeficientul de distribuție:

$$D_{HL} = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \qquad (3.45)$$

$(MeL_n)_{aq} \Leftrightarrow (MeL_n)_{org}$ cu coeficientul de distribuție:

$$D_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]_{org}}{[MeL_n]_{aq}} \qquad (3.46)$$

Din ecuațiile (3.46) și (3.44) se obține raportul:

$$\frac{[MeL_n]_{org}}{[Me^{n+}]_{aq}} = \frac{D_{MeL_n}}{K_{inst}} \cdot [L^-]^n_{aq} \qquad (3.47)$$

iar din ecuațiile (3.45) și (3.43) rezultă:

$$\frac{D_{HL}}{K_{a(HL)}} = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \cdot \frac{[HL]_{aq}}{[H^+]_{aq} \cdot [L^-]_{aq}} \quad \text{de unde avem:}$$

$$[L^-]_{aq} = \frac{[HL]_{org}}{[H^+]_{aq}} \cdot \frac{K_{a(HL)}}{D_{HL}} \qquad (3.48)$$

Introducând (3.47) și (3.48) în expresia constantei de extracție (3.42), se obține:

$$K_{ext} = \frac{D_{MeL_n}}{K_{inst}} \cdot \left(\frac{[HL]_{org}}{[H^+]_{aq}} \cdot \frac{K_{a(HL)}}{D_{HL}} \right)^n \cdot \frac{[H^+]^n_{aq}}{[HL]^n_{org}}$$

care după simplificare devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

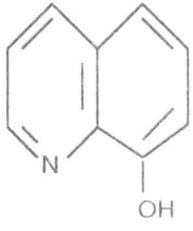
$$K_{ext} = \frac{D_{MeL_n}}{K_{inst}} \cdot \left(\frac{K_{a(HL)}}{D_{HL}} \right)^n \qquad (3.49)$$

relație ce exprimă dependența constantei de extracție de constantele principalelor echilibre care au loc. Rezultă că extracția va fi cu atât mai eficientă cu cât este mai mare coeficientul de distribuție al complexului chelat și mai mic cel al ligandului folosit. Pe de altă parte, extracția este favorizată de valoarea cât mai mare a constantei de aciditate a complexantului și de stabilitatea cât mai mare a complexului chelat (K_{inst} cât mai mic). Aceste concluzii sunt confirmate de numeroase determinări experimentale.

3.4.4.2 Reactivi organici folosiți ca agenți de complexare

Alegerea judicioasă a reactivilor de complexare și a condițiilor experimentale în care se realizează extracția permite adesea transferul practic total al substanțelor radioactive în faza organică. În cele ce urmează vom prezenta câțiva dintre cei mai utilizați agenți de complexare.

1. **8-hidroxichinoleina sau oxina** are o mare capacitate de complexare datorită formării de complecși interni (chelați) cu cinci atomi în ciclu, prin înlocuirea hidrogenului de la gruparea fenolică și coordinarea la azot. Formula sa chimică este:



Nu este un reactant selectiv, reacționând cu un număr mare de elemente dar selectivitatea poate fi mărită prin reglarea corespunzătoare a pH-ului. Procesul de distribuție a oxinei în sistemul cloroform-apă depinde puternic de pH-ul fazei apoase, extracția sa fiind practic cantitativă în intervalul pH = 6 - 9. Coeficientul de distribuție al formei neutre:

$$D_{HO_x} = \frac{[HO_x]_{cloroform}}{[HO_x]_{aq}} \qquad (3.50)$$

la 25°C are valoarea $3{,}4 \cdot 10^2$. Constantele de aciditate ale celor două grupări cu caracter acido-bazic sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$HO_xH^+ \Leftrightarrow HO_x + H^+ ; \qquad K_{a_1} = \frac{[HO_x]_{aq} \cdot [H^+]_{aq}}{[HO_xH^+]_{aq}} = 8 \cdot 10^{-6} \tag{3.51}$$

$$HO_x \Leftrightarrow HO_x^- + H^+ ; \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+]_{aq} \cdot [O_x^-]_{aq}}{[HO_x]_{aq}} = 2 \cdot 10^{-10} \tag{3.52}$$

iar coeficientul global de repartiție va avea expresia:

$$P_{HO_x} = \frac{[HO_x]_{cloroform}}{[HO_x]_{aq} + [HO_xH^+]_{aq} + [O_x^-]_{aq}} \tag{3.53}$$

Împărțind numărătorul și numitorul acestei expresii prin $[HO_x]_{aq}$ și ținând cont de relațiile (3.50) - (3.52), se obține:

$$P_{HO_x} = \frac{D_{HO_x}}{1 + \frac{[H^+]_{aq}}{K_{a_1}} + \frac{K_{a_2}}{[H^+]_{aq}}} \tag{3.54}$$

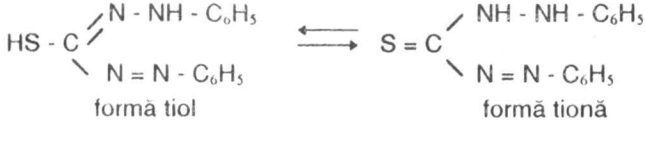
relație care permite calculul coeficientului global de repartiție al oxinei pentru orice valoare a pH-ului fazei apoase.

În tabelul 3-1 sunt prezentate valorile pH-ului fazei apoase la care extracția în cloroform a unor cationi sub formă de complecși cu oxina este practic totală.

Tabelul 3-1: *Intervalul de pH al fazei apoase în care extracția unor oxinați metalici în cloroform este practic totală.*

Ionul radioactiv	Intervalul de pH
Cr^{3+}	6.0 - 8.0
Co^{2+}	7.2 - 8.2
Fe^{3+}	2.4 - 2.5
Mn^{2+}	9.1 - 10.4
Th^{4+}	7.6 - 9.4
UO_2^{2+}	7.0 - 8.9

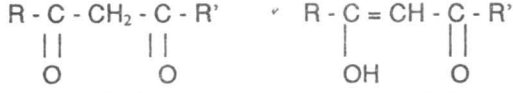
2. **Ditizona sau difeniltiocarbazona** formează cu mulți cationi metalici complecși puternic colorați care se extrag de obicei în cloroform sau în tetraclorură de carbon. În solvenți organici ditizona există în două forme tautomere:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este un acid dibazic dar cea de a doua treaptă de ionizare are o constantă de aciditate neglijabilă (de ordinul 10^{-15}) astfel că practic formează numai ditizonați primari de tipul $Me(HDtz)_n$ rezultați din forma tiol prin înlocuirea hidrogenului grupării -SH cu metalul respectiv. Ditizonați secundari de forma $Me_2(Dtz)_n$ pot rezulta doar la valori ridicate ale pH-ului fazei apoase. Ditizona are o solubilitate mică în apă (de ordinul $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L) dar această solubilitate crește mult odată cu pH-ul, care joacă astfel un rol important în procesele de extracție sub formă de complecși cu ditizona. Printre metalele extractibile sub această formă menționăm fierul, cobaltul, zincul, taliul, bismutul, poloniul și altele.

3. **Beta-dicetonele** există în două forme tautomere în echilibru:



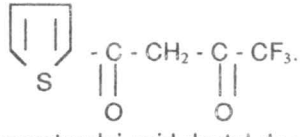
forma cetonă forma enolică

În forma enolică posedă un atom de hidrogen ionizabil (cel al grupării - OH) care poate fi înlocuit cu un metal și un atom de oxigen carbonilic care poate forma legătură covalent-coordinativă. Constanta de aciditate depinde de natura substituenților R și R' și este cu atât mai mare cu cât aceștia au un caracter atrăgător de electroni mai accentuat. Astfel, acetilacetona, $CH_3 - C(=O) - CH_2 - C(=O) - CH_3$

și dibenzoilmetanul $C_6H_5 - C(=O) - CH_2 - C(=O) - C_6H_5$

au caracter slab acid și formează chelați stabili cu mulți ioni metalici dar numai din soluții neutre sau bazice. Introducerea unei grupări trifluormetil, $-CF_3$, mărește substanțial constanta de aciditate permițând astfel extracția ionilor metalici și din soluții mai acide. Solvenții care se folosesc cel mai frecvent sunt: cloroformul, tetraclorura de carbon, benzenul și xilenii.

4. **Tenoiltrifluoracetona (TTA)** face parte din categoria beta-dicetonelor având formula:

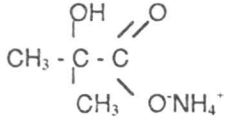


Datorită caracterului acid destul de pronunțat și-a găsit numeroase aplicații în special în domeniul separării prin extracție a actinoidelor și în procesele de purificare avansată a materialelor utilizate drept combustibili nucleari.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

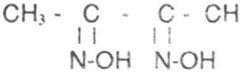
5. **Nitrozofenolii și nitrozonaftolii** conțin gruparea fenolică - OH cu caracter acid și gruparea -N = O capabilă să formeze legătură coordinativă. Sunt complexanți selectivi care permit extracția fierului, cobaltului, uraniului și toriului într-un număr mare de solvenți organici. Cei mai utilizați sunt α - nitrozo - β - naftolul, ortonitrozofenolul și ortonitrozorezorcina.

6. **α și β hidroxiacizii** posedă o grupare - OH de tip fenol sau alcool și o grupare carboxilică cu caracter acid mult mai accentuat. Din această categorie fac parte acidul salicilic (o- hidroxibenzoic) și acidul α- hidroxiizobutiric care, mai ales sub forma sării sale de amoniu,



se utilizează mult în separarea lantanoidelor și actinoidelor.

7. **Dioximele**, dintre care în special dimetilglioxima,



complexează cationi divalenți cu care formează complecși chelați adesea colorați specific și care se extrag eficient în diferiți solvenți organici.

Se cunosc și numeroase alte clase de compuși care pot forma complecși interni sau chelați cu cationi metalici și pot fi utilizați ca agenți de complexare în procesele de separare prin extracție cu solvenți.

3.4.5 Extracția sub formă de aminocompuși

Extracția cu solvenți a complecșilor cu amine organice și-a găsit largi aplicații la prelucrarea combustibilului nuclear epuizat pentru separarea și recuperarea din acesta a unor elemente radioactive de mare importanță practică. Aminele utilizate în acest scop trebuie să îndeplinească următoarele condiții: capacitate de extracție bună; solubilitate redusă în apă, compatibilitate cu diluanții; separare rapidă a fazelor și stabilitate chimică, mai ales la acțiunea radiațiilor ionizante. Aceste condiții sunt satisfăcute numai de aminele saturate cu masă moleculară mare. Câteva exemple de astfel de amine utilizate în procesele de extracție sunt prezentate în tabelul 3-2.

Separarea prin extracție sub formă de aminocompuși se realizează de obicei, ca specii anionice, procesul fiind analog celui de separare prin schimb ionic (vezi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

capitolul 4) ceea ce a determinat atribuirea acestor amine şi a denumirii de **schimbători de ioni lichizi**.

Exemple de astfel de specii anionice care se extrag ca aminocompuşi sunt: $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$, $[PuO_2(SO_4)_2]^{2-}$, etc. Parametrii care controlează extracţia ionilor metalici sunt cei care determină formarea acestor specii în faza apoasă, adică pH-ul, tăria ionică, prezenţa altor ioni concurenţi, a unor agenţi de complexare, etc.

Tabelul 3-2: *Amine folosite în tehnologiile nucleare bazate pe extracţia cu solvenţi*

Tipul de amină	Compoziţia	Denimirea comercială
Primară:	Trialchil-metilamină	Primen IM-T
Secundare:	N-dodecil, trialchil-metilamină	Amberlit La-1
	N-lauril, trialchil-metilamină	Amberlit La-2
	Di-n-decilamină	DDA
Terţiare:	Tri-n-octilamină	TnOA
	Tri-izo-octilamină	TiOA
	Tri-n-decilamină	Alamină-336
	Tri-laurilamină	TLA
	Tri-n-hexilamină	TnHA
Sare cuaternară de amoniu	Clorură de metil, tri (n-octil) amoniu	Aliquat-336

Aminele terţiare cu masă moleculară mare (de exemplu TnOA) precum şi sărurile lor pot extrage metalele din soluţii acide, utilizând atât solvenţi polari cât şi nepolari, cel mai adesea folosindu-se benzenul. Reacţia generală care are loc, în mediu acid, este de forma:

$$R_3N_{(org)} + H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \Leftrightarrow [R_3NH]^+[A^-]_{(org)}$$

care reprezintă extracţia acidului în faza organică, iar în prezenţa speciei anionice complexe, va avea loc schimbul ionic:

$$[R_3NH]^+[A]^-_{(org)} + B^-_{(aq)} \Leftrightarrow [R_3NH^+][B^-]_{(org)} + A^-_{(aq)}$$

în care anionul B^- poate fi de exemplu $[FeCl_4]^-$, $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, etc. Alegând judicios acidul şi concentraţia lui se pot separa foarte bine un număr important de ioni ai elementelor radioactive. Ca exemple, prezentăm în continuare câteva sisteme de extracţie mai frecvent folosite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TnOA - toluen: $[MnCl_4]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[NpCl_6]^{2-}$, $[PuCl_6]^{2-}$;

TiOA - toluen: $[FeCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$;

TLA - orto-xilen: $[BiCl_5]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$;

THA - benzen: $[FeCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Adesea, extracția sub formă de aminocompuși se folosește ca etapă finală de purificare a elementelor radioactive pentru a le obține în stare foarte pură, adică în procesele de **afinare** pentru obținerea **purității nucleare**.

3.4.6 Extracția compușilor organofosforici

Derivații organici ai acidului fosforic au dovedit calități deosebite de extractanți pentru multe elemente radioactive, fiind folosiți pe scară largă în tehnologiile de prelucrare și preparare a combustibililor nucleari. De exemplu, tri-n-butilfosfatul (TBP) extrage deosebit de eficient uraniul, toriul, ceriul și alte elemente din soluții azotice sau clorhidrice. Compusul care se extrage este o sare solvatată de tipul $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ în care există legături chimice între gruparea fosforil $O = P$ și cationii respectivi. Selectivitatea tributilfosfatului crește prin diluare cu un solvent inert hidrocarbonat. Foarte frecvent se folosește ca diluant kerosenul, adică fracția petrolieră care distilă între aproximativ 175 și 325 ^{0}C. Concentrația TBP este de obicei cuprinsă între 20 și 40%. Prin aceasta se realizează și o creștere sensibilă a vitezei de separare a fazelor în procesele de extracție deoarece, spre deosebire de TBP care are densitatea apropiată de unitate, kerosenul este sensibil mai ușor, densitatea sa fiind doar în jur de 0.8 g/cm^3.

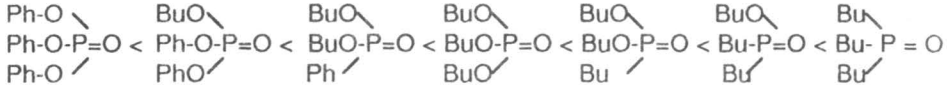
Dacă gruparea C_4H_9O- (sau mai simplu BuO-) din tributilfosfat este înlocuită cu un radical hidrocarbonat (Bu sau alt radical alchil, R), atunci, datorită efectului inductiv +I, al acestuia, polaritatea legăturii dintre oxigen și fosfor crește și eficiența extracției crește și ea odată cu puterea de solvatare, în ordinea:

$O = P(OBu)(OBu)(OBu)$; $O = P(OBu)(OBu)(R)$; $O = P(OBu)(R)(R)$; $O = P(R)(R)(R)$

Dacă însă în locul radicalului alchil (saturat) R, se introduce un radical fenil (C_6H_5-), atunci, datorită efectului electronic atrăgător al acestuia, densitatea electronică pe atomul de oxigen legat de fosfor se micșorează, scăzând astfel și caracterul bazic al acestuia. Ca urmare se micșorează și eficiența extracției.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Eficiența extracției cu derivați organici ai acidului fosforic, în lumina celor discutate va crește în ordinea:



Pentru extracția uraniului(VI), plutoniului(IV), toriului(IV), ceriului(IV) și zirconiului (IV) s-a dovedit a fi deosebit de eficientă tri-n-octilfosfina $(C_8H_{17})_3P=O$ ca solvent utilizându-se ciclohexanul sau tetraclorura de carbon.

Totuși, în procedeele industriale de preparare a combustibilului nuclear și de reprocesare chimică a acestuia, cel mai utilizat agent de extracție este TBP în soluție de kerosen.

3.5 Factori care influențează procesele de extracție

Procesele de extracție a substanțelor radioactive cu diferiți agenți de extracție și solvenți organici sunt în mare măsură influențate de o serie de factori, care trebuie cunoscuți pentru a asigura o eficiență maximă a separării. În continuare vom prezenta pe cei mai importanți dintre aceștia.

1. Coeficienții de distribuție depind în primul rând de natura solventului organic. De regulă, acesta nu trebuie să conțină grupări puternic hidrofile (cum ar fi, de exemplu, gruparea sulfonică, $-SO_3H$). Prezența eventuală a unor astfel de grupări în solventul utilizat ar mări substanțial solubilitatea sa în apă ceea ce ar duce la scăderea considerabilă a valorii coeficientului de distribuție și, în consecință, la micșorarea eficienței extracției.

2. O mare importanță are sarcina electrică (valența) ionilor extrași. Ionii polivalenți formează de regulă compuși mai stabili cu agenții de extracție și, în consecință, se extrag mai ușor. De exemplu, oxinatul de itriu trivalent se separă ușor prin extracție în cloroform, de compusul similar al stronțiului divalent. De asemenea, cationii de plutoniu tetravalent se extrag ușor într-o serie de solvenți specifici, pe când plutoniul trivalent nu se extrage în condiții similare. Pe aceasta se bazează separarea plutoniului de uraniu și de produsele de fisiune din combustibilul nuclear epuizat în procesele de retratare chimică a acestuia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Coeficienții de distribuție depind în mare măsură de concentrațiile tuturor substanțelor care participă la formarea speciei extractibile. Așa de exemplu, în cazul extracției ionilor uranil din soluții azotice cu TBP în kerosen, echilibrul care se stabilește poate fi exprimat prin ecuația:

$$UO_{2(aq)}^{2+} + 2NO_{3(aq)}^{-} + 2TBP_{(org)} \Leftrightarrow [UO_2(NO_3)_2 \cdot (TBP)_2]_{org}$$

Constanta de echilibru a acestui proces de distribuție, considerând activitățile termodinamice aproximativ egale cu concentrațiile respective, va avea expresia:

$$K_D = \frac{[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq} \cdot [NO_3^-]_{aq}^2 \cdot [TBP]_{org}^2} \cong 22 \qquad (3.55)$$

Coeficientul de distribuție al ionilor uranil definit prin relația:

$$D_{UO_2^{2+}} = \frac{[UO_2^{2+}]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq}} \qquad (3.56)$$

va avea deci expresia:

$$D_{UO_2^{2+}} = K_D \cdot [NO_3^-]^2 \cdot [TBP]_{org}^2 \qquad (3.57)$$

Deci, acest coeficient de distribuție depinde puternic de concentrațiile ionilor azotat în faza apoasă și a TBP în cea organică. Relația (3.57) arată posibilitatea creșterii coeficientului de distribuție a ionilor uranil prin adăugarea de azotați ai unor metale în faza apoasă (efectul "salting-out"). Pentru a exemplifica caracterul complex al dependenței coeficienților de distribuție de concentrația ionilor azotat în faza apoasă, în figura 3-2 este prezentată această dependență pentru ionii UO_2^{2+}, Pu^{4+}, Th^{4+} și Am^{3+}.

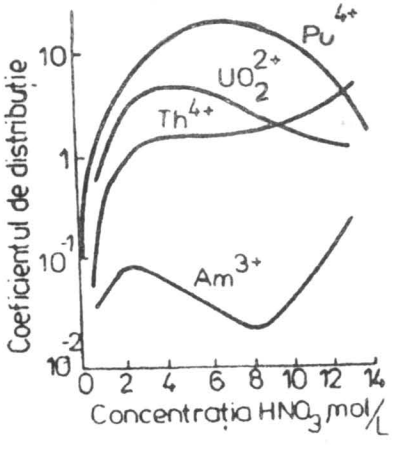


Fig. 3-2 *Dependența coeficienților de distribuție ai uraniului, plutoniului, toriului și americiului de concentrația acidului azotic din faza apoasă, în sistemul apă / TBP în kerosen.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din figura 3-2 se deduce uşor că extracţia uraniului şi plutoniului trebuie efectuată la concentraţii de aproximativ 6 - 8 mol·L^{-1} HNO_3 în faza apoasă iar reextracţia din faza organică trebuie făcută la concentraţii foarte mici ale ionilor NO_3^- în faza apoasă, sau chiar în absenţa acestora.

4. După cum am văzut în paragrafele precedente, specia extractibilă este adesea sarea unui acid slab sau a unei baze slabe. Ca urmare, formarea acesteia şi, în consecinţă şi coeficientul de distribuţie va depinde de pH-ul fazei apoase. Astfel, în cazul extracţiei unor cationi sub formă de chelaţi cu oxina, coeficientul global de distribuţie al oxinei între cloroform şi apă depinde de pH-ul fazei apoase (vezi relaţia 3.54), dependenţă care va afecta evident şi eficienţa extracţiei cationilor respectivi.

5. O influenţă puternică asupra coeficienţilor de distribuţie o exercită prezenţa în faza apoasă a unor agenţi complexanţi. Aşa spre exemplu, la extracţia cu dietileter a protactiniului din soluţie apoasă de acid clorhidric 6N, saturată cu $CaCl_2$, se constată o scădere bruscă a coeficientului de distribuţie dacă în faza apoasă se adaugă chiar şi numai cantităţi mici de acid citric sau citrat de sodiu.

6.La separarea unui izotop radioactiv fără purtător dintr-o ţintă iradiată, coeficientul de distribuţie este puternic influenţat de prezenţa materialului ţintă ca atare. De exemplu, coeficientul de distribuţie al Pu^{4+} între o soluţie apoasă ce conţine HNO_3 în concentraţie 2 mol·L^{-1} şi o soluţie 33% TBP în kerosen, în absenţa uraniului, are valoarea 5,5. La o concentraţie a uraniului în faza apoasă de aproximativ 100 g·L^{-1} acest coeficient de distribuţie al plutoniului scade până la valoarea 0,2. O asemenea scădere se explică prin aceea că prezenţa uraniului, în *concentraţii relativ mari, micşorează cantitatea de TBP "liber" din faza organică.* Acelaşi efect îl are prezenţa uraniului şi asupra coeficienţilor de distribuţie ai produşilor de fisiune din combustibilul nuclear epuizat.

7. Pentru a facilita transferul componentului extractibil din faza apoasă se introduce un agent de salefiere ("salting-out"). De exemplu, la extracţia azotatului de uranil dintr-o soluţie apoasă de acid azotic cu dietileter, în soluţie apoasă se introduc azotaţi de amoniu, de fier şi de calciu care măresc cantitatea de azotat de uranil ce trece în faza organică. De asemenea, azotatul de aluminiu care se obţine la dizolvarea tecilor ce conţin combustibilul nuclear epuizat favorizează extracţia ulterioară a uraniului neconsumat cu soluţie de TBP în kerosen. Acest efect de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

salefiere se datorește probabil hidratării puternice a ionilor respectivi micșorând astfel cantitatea de apă "liberă" din faza apoasă. Un efect puternic de salefiere manifestă în special sărurile care formează cristalohidrați cu un conținut mare de pă de cristalizare cum ar fi de exemplu: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, etc.

8. Temperatura influențează de asemenea coeficienții de distribuție. În majoritatea cazurilor, aceștia se micșorează cu creșterea temperaturii. Această creștere a temperaturii determină de asemenea creșterea solubilității reciproce a celor două faze, ceea ce micșorează implicit eficiența extracției.

9. Efectele radiațiilor ionizante asupra coeficientului de distribuție nu sunt nici ele de neglijat. Datorită proceselor de radioliză are loc o distrugere parțială a moleculelor de solvent organic sau ale agentului de extracție, cu formarea unor produși noi care pot modifica substanțial coeficienții de distribuție. De exemplu, în cazul extracției cu TBF ca urmare a radiolizei se formează acizi mono- și dibutilfosforici care complică procesele de separare a uraniului de produsele de fisiune. De aceea, agentul de extracție și solventul organic utilizați în procesele de prelucrare a combustibililor nucleari, trebuie "regenerați" periodic înainte de a fi introduși într-un nou ciclu de extracție.

10. La efectuarea separărilor de substanțe radioactive prin extracție cu solvenți, trebuie avută în vedere și posibilitatea adsorbției acestora pe pereții vaselor utilizate sau pe eventualele particule coloide de impurități care pot fi prezente în sistem. Adesea, în procesele de extracție se pot forma emulsii care îngreunează separarea fazelor și implicit micșorează eficiența extracției.

3.6 Procedee și dispozitive experimentale de extracție

După sensul de curgere a lichidului și după principiul de funcționare a instalației de extracție putem deosebi următoarele procedee generale de separare a substanțelor radioactive prin extracție:

- Extracția simplă;
- Extracția continuă;
- Extracția în contracurent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.1 Extracția simplă

Separarea prin extracție simplă se poate realiza în regim static, atât în contact unic cât și în contact multiplu (repetat) cu dispozitive foarte simple și accesibile cum sunt pâlniile de separare (Fig. 3-3a) în care se realizează amestecarea pentru stabilirea echilibrului de distribuție și apoi separarea fazelor. În majoritatea cazurilor, în condiții de laborator, separările prin extracție se fac prin acest procedeu.

Să considerăm două substanțe, A și B, care urmează a fi separte prin extracție, din faza apoasă cu un solvent organic, nemiscibil cu apa și folosind un anumit reactiv care să-l facă pe A mai extractibil decât B în solventul respectiv. Scopul este să obținem o valoare cât mai apropiată de unitate (sau de 100%) pentru factorul de recuperare R_A și o valoare care tinde spre zero pentru R_B. În cazul unor aplicații pe scară mai largă sau industrială trebuie ținut cont și de factorul de economicitate care este invers proporțional cu timpul și volumul de muncă necesar separării. R_A este determinat de coefiecientul respectiv de extracție ε_A (relația 3.21), de volumul relativ al fazelor și de numărul de extracții succesive realizate. De aceiași parametri depinde și R_B. Coeficientul de extracție depinde la rândul său de mai mulți parametri cum ar fi: concentrația reactivului, pH-ul fazei apoase, prezența altor compuși în sistem, etc. Dacă la volume egale ale celor două faze, $\varepsilon_A > 1$ și $\varepsilon_B < 1$, separarea va fi cu atât mai eficientă cu cât raportul $\varepsilon_A/\varepsilon_B$ va fi mai mare (selectivitatea extracției este mai mare).

În multe cazuri, coeficienții de extracție ε_A și ε_B pot fi ajustați alegând condiții concrete de extracție care să ducă la valori mai mari pentru R_A și respectiv cât mai mici pentru R_B, în una sau mai multe extracții.

O variantă adesea folosită în practică este micșorarea valorii lui ε_B fără a afecta prea mult valoarea lui ε_A. În acest scop se folosesc agenți de complexare care îl transformă pe B într-o formă chimică mai puțin reactivă decât A față de agentul de extracție utilizat. Ca exemplu menționăm posibilitatea separării izotopului plumbului, ThB, din amestecuri cu alte metale, prin complexarea acestora din urmă cu cianură de poatasiu și apoi extracția cu ditizonă. Plumbul formează cu cianura complex mult mai puțin stabil ca celelalte metale extrăgându-se astfel în faza organică sub formă de ditizonat cu un coeficient de extracție net superior.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O altă posibilitate este aceea a modificării stării de oxidare a componentului B pentru a-l face neextractibil. De exemplu, în procedeul "PUREX" de prelucrare a combustibilului nuclear epuizat, separarea uraniului de plutoniu se bazează pe reducerea Pu-IV la Pu-III cu hidroxilamină și apoi extracția uraniului hexavalent cu TBP soluție 40% în kerosen. Coeficientul de extracție al U-VI este 8,0; cel al Pu-IV 1,5 iar al Pu-III este doar 0,02, astfel că după reducerea plutoniului, acesta practic nu se extrage în faza organică în care trece uraniul, ci rămâne în faza apoasă.

Extracția simplă cu contact multiplu se realizează prin introducerea cantității de extractant în porții mici, succesive în rafinat. Aceste cantități de solvent pot fi egale sau nu, metoda de lucru stabilindu-se de obicei, pe baza unor determinări experimentale. Schema de principiu a acestui procedeu, numit și extracție în curenți încrucișați (crossed-curent extraction) este ilustrată în figura 3-4a.

3.6.2 Extracția continuă

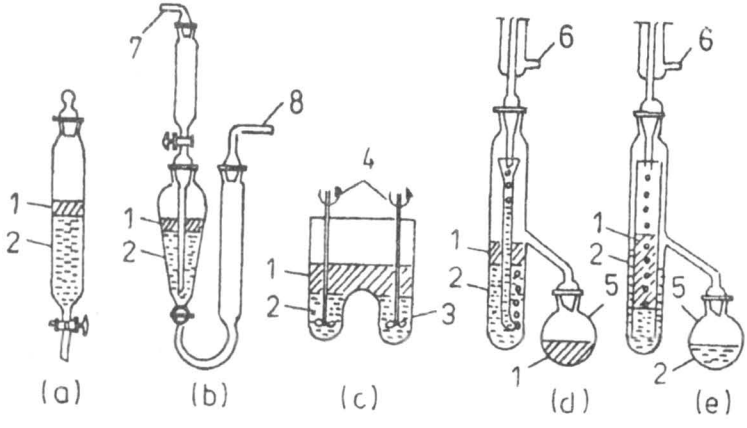


Fig. 3-3 *Dispozitive pentru extracția cu solvenți.*

1 - faza ușoară; 2 - faza cu densitate mai mare; 3 - re-extractant; 4 - agitator; 5 - vas pentru colectarea și distilarea solventului de extracție; 6 - refrigerent pentru refluxare; 7,8 - tuburi de legare la instalația de vid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest procedeu este avantajos când coeficientul de extracție al substanței care interesează este mic. În principiu se folosește un volum constant de extractant care se recirculă. Se folosesc două tipuri de instalații, prezentate în figura 3-3d,e, pentru cazul când extractantul este solventul ușor (d) și respectiv când acesta este mai greu decât faza din care se face extracția (e). Un anumit volum de solvent organic extractant este trecut sub formă de picături în mod continuu prin soluția apoasă, apoi este colectat într-un vas din care este evaporat prin încălzire, condensat într-un refrigerent și reintrodus în sistemul de extracție.

3.6.3 Extracția în contracurent

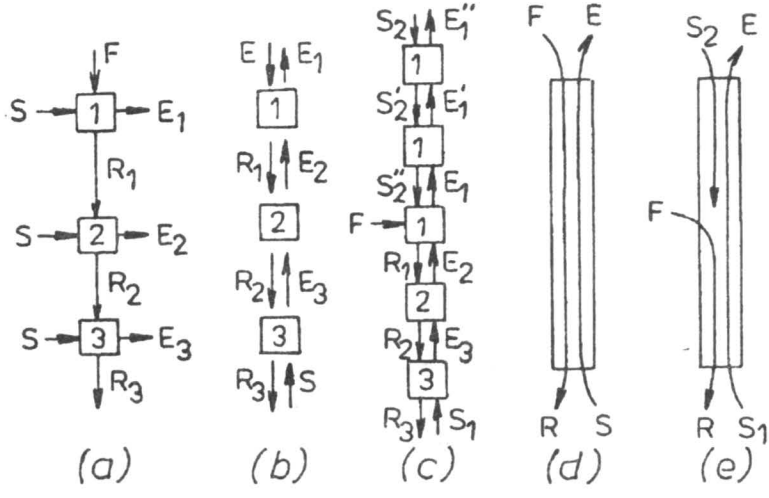


Fig. 3-4 *Reprezentarea schematică a proceselor de extracție cu contact multiplu*

a - extracția în curenți încrucișați; b - extracția în contracurent; c - extracția cu doi solvenți; d - extracția continuă cu refluxarea solventului; e - extracția cu doi solvenți refluxați

F - soluția inițială; S - solventul extractant; E - extractul; R - rafinatul.

În acest procedeu de extracție cele două faze se deplasează continuu una prin cealaltă în sensuri opuse. Soluția proaspătă, cu o concentrație relativ mare în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solut (substanța extractibilă), întâlnește extractantul ce conține deja o cantitate de solut corespunzătoare stării de echilibru în raport cu stadiul precedent.

În toate stadiile anterioare sunt implicate soluții mai puțin concentrate, așa cum este ilustrat în figura 3-4b. Dacă se compară extracția în contracurent cu extracția în curenți încrucișați, se constată că primul procedeu necesită un număr mai mare de stadii pentru a realiza un factor de recuperare dat. Totuși, extracția în contracurent prezintă avantajul că necesită cantități mai mici de solvent de extracție.O variantă a extracției în contracurent este extracția cu doi solvenți. Principiul acestui procedeu este ilustrat în figura 3-4c iar un dispozitiv de realizare a sa la scară de laborator este prezentat în figura 3-3c. În cazul separării prin extracție a unor cantități mari de substanțe la scară industrială, se folosesc coloane de extracție cu funcționare continuă. Acestea sunt cilindri metalici de înălțimi mari (pot ajunge până la 8-10 m) care conțin o umplutură specială destinată să mărească suprafața de contact dintre cele două faze lichide care se deplasează prin coloană în sensuri opuse. În figura 3-5 este prezentată schema unei coloane "pulsatorii" utilizate pentru extracția uraniului și plutoniului într-un proces tehnologic de prelucrare chimică a combustibilului nuclear epuizat.

Soluția azotică F, rezultată la dizolvarea combustibilului epuizat care conține uraniu, plutoniu și produse de fisiune, este introdusă în coloană prin partea sa centrală. Soluția de TBP în kerosen, S_1, se introduce pe la partea inferioară a coloanei, în zona de extracție, iar prin partea superioară a coloanei se introduce soluția S_2 de azotat de aluminiu pentru spălarea extractului. Coloana este împărțită într-o serie de compartimente a prin intermediul discurilor b prevăzute cu orificii de diametre mici, care opun o rezistență însemnată la deplasarea fazelor lichide. Dispozitivul pulsatoriu A produce pulsuri periodice de presiune care împing faza ușoară în sus iar pe cea grea în jos. În intervalele dintre pulsuri lichidele sunt reținute în compartimentele dintre discuri ca urmare a rezistenței opuse de acestea la deplasarea fluidelor și se produce o separare parțială a fazelor. La apariția pulsului de presiune de jos în sus, faza lichidă mai ușoară este propulsată sub formă de picături prin faza grea din compartimentul situat deasupra sa. La încetarea pulsului se produce o nouă separare a fazelor. Urmează apoi un nou puls de presiune, de data aceasta de sus în jos, când stratul inferior de lichid din fiecare compartiment este propulsat prin cel superior din compartimentul situat dedesubtul său. Aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pulsuri măresc coeficientul de extracție ceea ce face ca o separare practic totală să poată fi realizată în coloane de înălțimi mai mici decât în cazul folosirii unor coloane cu umplutură dar fără dispozitiv pulsatoriu.

Pentru o funcționare normală a unei astfel de coloane pulsatorii, este necesară o corelare exactă între frecvența pulsurilor de presiune și debitele de extractant și de soluții care intră în coloană. În caz contrar regimul normal de funcționare a coloanei poate fi perturbat ajungându-se la "inundarea" coloanei.

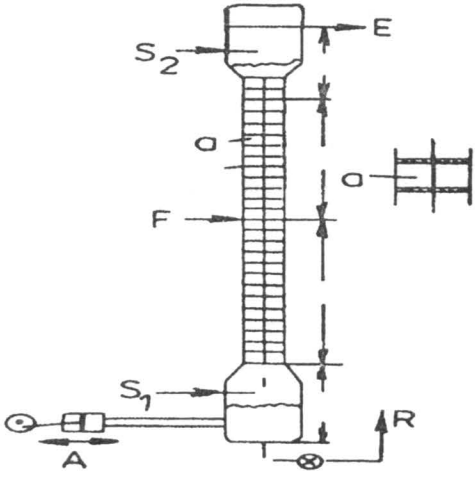


Fig. 3-5 *Schema unei coloane pulsatorii de extracție*

Separarea prin extracție a două substanțe depinde evident de raportul constantelor de distribuție și de coeficienții lor de extracție, cu alte cuvinte, de selectivitatea extracției. Aceasta, la rândul său, depinde de toți factorii care afectează valorile constantelor de distribuție sau coeficienții de extracție, adică de temperatură, solubilitatea reciprocă a fazelor, compoziția lor, etc. Trebuie subliniat faptul că o creștere a valorilor constantelor de distribuție nu determină neapărat îmbunătățirea separării substanțelor respective, adică o creștere a selectivității separării, α. Pentru exemplificare, în figura 3-6 este prezentată variația constantelor de distribuție și a selectivității extracției funcție de concentrația acidului azotic, în cazul separării ionilor Zr^{4+} și Hf^{4+} prin extracție cu TBP în kerosen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din figură rezultă clar că valoarea constantei de distribuție a zirconiului crește mai rapid decât cea a hafniului dar, cu toate acestea, selctivitatea separării, α, scade odată cu creșterea concentrației acidului azotic în faza apoasă.

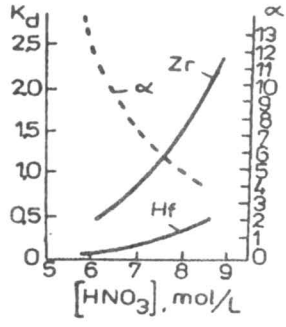


Fig. 3-6: *Variația constantelor de distribuție ale zirconiului și hafniului, precum și a selectivității extracției funcție de concentrația acidului azotic.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 4

PROCEDEE CROMATOGRAFICE DE SEPARARE ȘI CONCENTRARE A SUBSTANTELOR RADIOACTIVE

4.1 Clasificarea metodelor cromatografice

Cromatografia ca procedeu de separare a substanțelor chimice a fost utilizată prima dată în 1903 de către M. Ţvet care a folosit-o la separarea unor coloranți vegetali. Metoda avea la bază migrarea diferențiată a componenților amestecului de-a lungul unei coloane umplută cu o fază staționară (carbonat de calciu fin divizat) sub acțiunea unei faze mobile (eter de petrol). Ulterior metoda s-a dezvoltat foarte rapid devenind unul din cele mai importante procedee de separare a amestecurilor de substanțe cu proprietăți apropiate, dificil de separat prin alte procedee.

În prezent, termenul de cromatografie reunește o serie de metode de separare bazate pe migrarea cu viteze diferite a componenților amestecului între două faze dintre care una staționară și cealaltă mobilă. Separarea este o consecință a vitezelor diferite cu care diferiții componenți ai amestecului sunt antrenați de faza mobilă de-a lungul fazei staționare în coloana cromatografică sau un echivalent al acesteia: hârtie cromatografică sau un strat subțire de material absorbant depus pe o placă (de obicei din sticlă).

Clasificarea metodelor cromatografice se poate face după mai multe criterii cum ar fi: starea și natura probei de analizat, mediul de sorbție; modul de curgere a *eluantului, etc. Dar un criteriu mai riguros îl constituie mecanismul care stă la baza* procesului elementar de separare și natura celor două faze. Din acest punct de vedere, metodele cromatografice se pot clasifica în:

a) **Cromatografia de adsorbție**: constă în distribuirea componenților amestecului de separat în funcție de afinitățile lor între faza staționară și faza mobilă. De obicei, faza staționară este solidă iar după natura fazei mobile putem avea cromatografie lichid-solid și cromatografie gaz-solid.

b) **Cromatografia de repartiție** se bazează pe solubilitatea selectivă a componenților amestecului între două faze nemiscibile între ele. Faza staționară este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

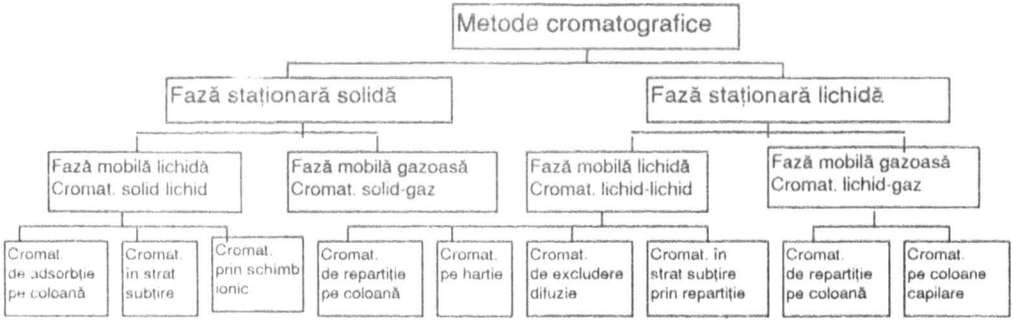
un lichid care înfăşoară, sub forma unui film aderent o suprafaţă inertă iar faza mobilă poate fi lichidă sau gazoasă având astfel cromatografia lichid-lichid şi respectiv cromatografia gaz-lichid.

c) **Cromatografia prin schimb ionic**: este procedeul în care mecanismul procesului elementar de separare se bazează pe schimbul reversibil de ioni între ionii din soluţie şi ioni de acelaşi semn care neutralizează sarcina electrostatică a grupărilor ionizabile ale schimbătorului de ioni.

d) **Cromatografia de excludere-difuzie**: foloseşte o fază staţionară de aceeaşi natură şi compoziţie cu faza mobilă, rol important având suportul care este un material solid cu porozitate controlată, de obicei un gel. Moleculele de solut părăsesc coloana cromatografică în ordinea descrescătoare a maselor lor moleculare. Componenţii cu masa moleculară mare pătrund mai greu în faza staţionară conţinută în cavităţile granulelor de gel şi vor părăsi primii coloana. Cei cu masa moleculară mică vor difuza mai uşor în faza staţionară intragranulară şi vor ieşi ultimii din coloană.

În mod obişnuit, metodele cromatografice se clasifică mai întâi după natura fazei staţionare şi apoi după natura fazei mobile. Pot rezulta astfel patru tipuri principale de procedee cromatografice care se împart apoi în alte subdiviziuni prezentate în tabelul 4-1.

Tabelul 4-1: *Clasificarea procedeelor cromatografice*



Din această multitudine de metode cromatografice pentru radiochimie prezintă importanţă deosebită cromatografia prin schimb ionic, cromatografia pe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hârtie şi cromatografia în strat subţire. Acestea vor fi prezentate mai în detaliu în cadrul acestui capitol.

4.2 Cromatografia prin schimb ionic

4.2.1 Principiile separării prin schimb ionic

O separare cromatografică pe schimbători de ioni se realizează, în principiu, astfel: în coloana cromatografică (în cazul cel mai simplu, o biuretă) se introduce adsorbantul (schimbătorul de ioni sau ionitul) după ce capătul inferior al coloanei a fost blocat cu o placă filtrantă, azbest, vată de sticlă sau chiar numai o vată obişnuită. Adsorbantul trebuie să fie gonflat înainte de introducerea sa în coloană, adică îmbibat fie cu apă, fie cu soluţie de compoziţie asemănătoare cu cea care urmează să fie supusă separării. Peste acesta se trece apoi soluţia de analizat.

În cazul cel mai simplu, când soluţia conţine un singur component solvit (sau dizolvat) acesta este adsorbit aproape de vârful coloanei unde se atinge concentraţia de echilibru între stratul de ionit şi soluţia care trece prin coloană. Prima porţie de lichid care întâlneşte ionitul pierde o parte din substanţa pe care o conţine din cauza reţinerii acesteia pe schimbător. Soluţia cu un conţinut mai mic de substanţă va curge mai departe, locul ei fiind luat de o soluţie proaspătă cu concentraţia mai mare. Adsorbţia continuă până când concentraţia substanţei adsorbite ajunge la echilibru cu soluţia iniţială. La rândul său, soluţia sărăcită în substanţă curge pe adsorbant proaspăt ceea ce îi dă posibilitatea să se elibereze complet de substanţă şi din stratul respectiv de adsorbant să iasă solventul practic pur. Astfel se produce o "zonă" sau "bandă" în coloană în care rămâne concentrată substanţa care iniţial era în soluţie. Acesta este procesul de **adsorbţie** şi constituie prima fază a unei separări cromatografice, ea devenind completă atunci când toată substanţa din soluţie a trecut în schimbătorul de ioni (fig. 4-1, a).

Faza următoare este spălarea coloanei cu solventul pur când zonele se conturează mai bine şi se distanţează pe coloană.

Urmează **developarea** sau **eluţia** constând în trecerea prin coloană a **developantului** sau **eluantului**, care este fie un solvent pur fie o soluţie ce conţine ioni care se substituie celor ce au fost adsorbiţi în prima fază, scoţându-i pe aceştia de pe ionit şi trecându-i în soluţie, adică în **eluat**. Eluantul se adaugă atunci când

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ultima parte a soluției cu amestecul de substanțe intră în coloana de ionit, pentru a împiedica intrarea aerului care ar putea produce discontinuități în coloana de adsorbant. Developantul, în deplasarea sa de-a lungul coloanei culege din ce în ce mai multă substanță până când concentrația acesteia atinge valoarea sa de echilibru cu adsorbitul de concentrație maximă. Apoi, în zona următoare, în care concentrația de adsorbit este zero, el se eliberează de substanță, depunând-o pe schimbător. Aceasta face ca zona să migreze în direcția curgerii lichidului până ajunge în eluat (fig. 4-1, b, c și d). Viteza de migrare a zonelor este condiționată de viteza de curgere și de coeficientul de adsorbție al solvitului pe ionit. Cu cât se adsoarbe mai puternic substanța pe schimbător cu atât zona se deplasează mai încet în lungul coloanei.

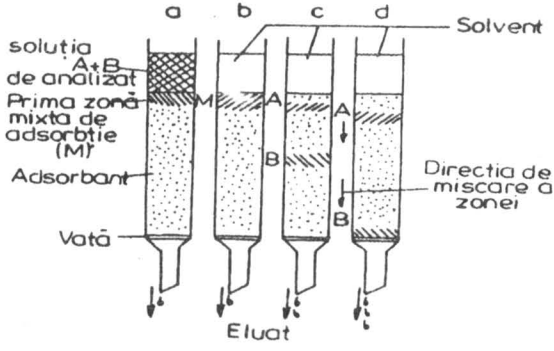


Fig. 4-1: *Principiul separării prin schimb ionic*

Dacă soluția conține doi componenți dizolvați, atunci în faza de adsorbție se vor forma două zone, prima cu componenta ce are coeficientul de adsorbție mai mic, iar cealaltă cu amestecul lor. În cazul mai multor componente în soluția de separat, datorită procesului de adsorbție - desorbție a ionilor, care se repetă de mii de ori, precum și a faptului că viteza de migrare a zonelor este diferită, se produce îndepărtarea zonelor ce corespund diferitelor componente, adică are loc separarea acestora. Distanțarea acestor zone se produce datorită afinității diferite a substanțelor ce le corespund, pentru schimbătorul de ioni din coloană. Substanța cu afinitate mai mică (valoare mai mică a coeficientului de adsorbție) va migra mai repede, deci va ajunge mai repede în partea inferioară a coloanei. Substanța cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

afinitate mai mare pentru ionitul respectiv (cu coeficient de adsorbție mai mare) va migra mai încet și va forma o zonă ce va rămâne în partea superioară a coloanei.

Cromatografia prin schimb ionic este de tipul lichid-solid în care fixarea pe faza solidă se face prin schimbul stoichiometric al ionilor din soluție cu cei din adsorbant, iar ca eluant folosește un electrolit, ceea ce atrage după sine necesitatea respectării legii electroneutralității în procesul de schimb de ioni între soluție și adsorbant.

Eluția se face de obicei cu un eluant care conține un alt ion, ce are un coeficient de adsorbție pe ionit ceva mai mic decât cel al ionilor adsorbiți. Dacă eluția s-ar face cu un eluant care să conțină un ion ce se adsoarbe mai puternic decât ionii de separat, separarea nu s-ar mai realiza deoarece s-ar micșora mult numărul proceselor de adsorbție-desorbție, ionii de separat rămânând practic neseparați în eluat.

În procesul de eluție are loc mai întâi lărgirea zonei, apoi scindarea acesteia în două zone distincte, dintre care una (cea care conține componentul mai slab adsorbit) va coborî mai repede, ajungând la extremitatea inferioară a coloanei și va fi colectată în eluat, liberă de prezența celuilalt component. Lăsând să treacă apoi prin coloană o cantitate mult mai mare de eluant, sau înlocuind primul eluant cu un altul mai eficient, se poate acționa asupra celuilalt component mai puternic adsorbit deplasându-l în jos și apoi colectându-l într-o altă porție de eluat. În multe cazuri se poate realiza separarea ionilor din soluție numai pe baza deosebirilor între coeficienții lor de adsorbție pe ionit, adică separarea se realizează chiar din faza de adsorbție. Desorbția de pe ionit se face cu o soluție ce conține un alt ion, cel mai adesea o soluție acidă ce conține ioni hidroniu H_3O^+.

Foarte frecvent se folosesc ca eluanți soluții ce conțin complexanți. Această variantă este necesară atunci când diferențele între coeficienții de adsorbție pe ionit ai ionilor de separat sunt prea mici și numai procesul de adsorbție nu este suficient pentru a se realiza o separare eficientă. Agentul complexant trebuie astfel ales încât să fie cât mai selectiv față de ionii ce urmează să fie separați.

Folosirea ca eluant a unei soluții de astfel de complexant selectiv duce la desorbția selectivă de pe ionit a elementului de separat. În acest caz sunt valorificate toate avantajele metodei cromatografice (numărul mare de procese adsorbție -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

desorbție) dar selectivitatea desorbției anumitor ioni este asigurată în acest caz de selectivitatea legării acestora în complecși ce nu se adsorb pe ionit.

Această metodă se poate aplica în două variante. În cazul când selectivitatea complexării nu este foarte pronunțată, separarea se realizează prin eluții succesive cu soluții ale aceluiași agent complexant de concentrație constantă sau care variază continuu. Pe această cale se pot separa amestecuri de elemente cu proprietăți foarte asemănătoare cum sunt lantanoidele sau actinoidele, precum și alte grupuri de elemente.

Dacă selectivitatea agentului complexant este mare în raport cu un anumit component din amestecul de separat, atunci acest component poate fi complexat în totalitate formând complexul ce nu se adsoarbe pe ionit, în timp ce ceilalți componenți din amestec rămân adsorbiți pe ionit, nefiind complexați în condițiile date. Astfel pot fi desorbiți succesiv ionii fiecărui element din amestec folosind complexanți diferiți și specifici pentru fiecare specie de ioni sau folosind soluții ale aceluiași complexant dar de concentrații net diferite. Ca exemplu putem menționa separarea fierului radioactiv de cobalt: după adsorbția amestecului respectiv pe ionit se face mai întâi eluția fierului cu soluție de acid oxalic și apoi cea a cobaltului cu soluție de acid clorhidric.

Schimbătorii de ioni permit separarea foarte comodă a ionilor de sarcină electrică de semn opus, adică a cationilor de anioni. În astfel de cazuri trebuie avută în vedere posibilitatea formării de complecși, foarte frecvent întâlnită în soluții. De exemplu, multe metale, chiar în soluții apoase de diferiți acizi minerali formează complecși anionici mai mult sau mai puțin stabili și nu se găsesc în soluție sub formă de cationi cum le considerăm în mod obișnuit.De asemenea, într-o serie de cazuri se pot forma complecși neutri care nu se adsorb nici pe cationiți, nici pe anioniți.

4.2.2 Schimbătorii de ioni și proprietățile lor

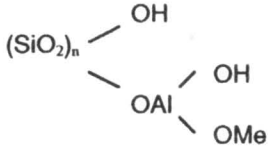
Schimbătorii de ioni sunt macromoleculele acide sau bazice, cu un caracter de polielectrolit mai mult sau mai puțin pronunțat, insolubile în apă și cu o capacitate de gonflare (îmbibare) limitată. Matricea lor este o rețea tridimensională, care în cazul rășinilor schimbătoare de ioni este formată din lanțuri de hidrocarburi obținute prin polimerizare sau policondensare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O clasificare a schimbătorilor de ioni, numiți și **ioniți** se poate face în anorganici și organici, fiecare dintre aceștia putând fi naturali sau sintetici. După natura ionilor pe care îi pot schimba, ei pot fi **cationiți** adică schimbători de cationi (ioni pozitivi) sau anioniți sau schimbători de anioni (ioni negativi).

4.2.2.1 Schimbători de ioni anorganici

Schimbătorii de ioni anorganici pot fi atât naturali cât și sintetici. Cei naturali sunt în general aluminosilicați cu formula generală de tipul:



în care raportul numeric al atomilor Al:Si este cuprins între 1:3 și 1:4. În această categorie pot fi incluse argilele, bentonitele, nontronitul și altele. Acestea au o structură lamelară iar ionii străini, înconjurați de moleculele de apă de hidratare, se încastrează între două lamele paralele ale cristalului, deplasând moleculele de apă de cristalizare și producând o gonflare sau o contractare, funcție de volumul particulelor primite din soluție.

Tot schimbători de ioni anorganici naturali sunt și zeoliții cu formula generală $MeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nSiO_2{\cdot}mH_2O$ în care n și m au valori cuprinse între: $3 < n < 6$ și $2 < m < 6$, iar metalul Me poate fi Na, K, Mg, Ca, Ba. Aceștia sunt minerale relativ moi cu grad de gonflare mic și ai căror contraioni din pori sunt puțin mobili. Se caracterizează printr-o pronunțată uniformitate a porilor ceea ce le conferă o puternică acțiune de sitare la scară moleculară, permițând numai schimburi de ioni practic cu aceleași dimensiuni (în general ioni cu raze mici).

Toți schimbătorii anorganici menționați până acum sunt cationiți, dar există, e drept puțini la număr, și anioniți anorganici naturali, cum ar fi: apatitul $[Ca_5(PO_4)_3]F$ și hidroxil-apatitul $[Ca_5(PO_4)_3](OH)$ care pot schimba ionii F^- și respectiv HO^- cu alți anioni ca: Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, etc.

Au fost obținuți și schimbători de ioni anorganici sintetici cum ar fi: aluminosilicați alcalini, unii oxizi amfoteri dar mai ales unele săruri de zirconiu (fosfat, wolframat, molibdat) precum și fosfat de staniu (IV) sau wolframhexacianoferat și altele.

Principalele avantaje ale schimbătorilor anorganici de ioni sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- stabilitate termică ridicată;

- grad de gonflare mic;

- selectivitate mare pentru anumiți ioni;

- stabilitate deosebită la acțiunea radiațiilor ionizante și a agenților oxidanți, ceea ce constituie un important avantaj în cazul utilizării lor în radiochimie.

Printre dezavantajele acestor schimbători de ioni menționăm:

- instabilitatea lor în medii acide sau bazice în care se hidrolizează, din care cauză domeniul lor de utilizare este limitat la un pH în jurul valorii de 7;

- prezintă viteze de schimb ionic mici, necesitând timp îndelungat pentru stabilirea echilibrului;

- se dizolvă în anumite soluții complexante (EDTA, citrați, oxalați, etc.)

4.2.2.2 Schimbători de ioni organici

Dintre substanțele organice naturale, au proprietăți schimbătoare de ioni cărbunele și celuloza. Acestea se folosesc doar la tratarea apei și numai foarte rar pentru separări. Mult mai importanți pentru radiochimie sunt schimbătorii de ioni sintetici sau rășinile schimbătoare de ioni.

Dintre avantajele acestora menționăm:

- stabilitate chimică și mecanică mare;

- capacitate de schimb ridicată;

- viteze de schimb mari;

- datorită varietății grupărilor ionice care pot fi introduse în molecule și a gradului de reticulare, oferă posibilitatea alegerii celui mai convenabil schimbător pentru fiecare caz concret în parte.

Printre inconveniente trebuie să amintim stabilitatea termică redusă (nu pot fi folosiți la temperaturi de peste 100^0C) și, pentru radiochimie, stabilitatea redusă la acțiunea radiațiilor ionizante, suferind accentuate procese de radioliză.

Rășinile schimbătoare de ioni pot fi produși de policondensare, de policondensare urmată de polimerizare sau produși de polimerizare. Răspândirea cea mai mare o au rășinile pe bază de copolimeri ai stirenului cu divinilbenzenul, acesta din urmă având rol de agent de reticulare care leagă între ele lanțurile macromoleculare de polistiren. Uneori se folosesc și alți agenți de reticulare, dar în toate cazurile rezultă structuri tridimensionale rigide, stabile și insolubile, de care se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

leagă grupări cu caracter acid sau bazic capabile să schimbe ionii pozitivi sau negativi pe care îi conțin.

De gradul de reticulare depinde rigiditatea rășinii, gradul de gonflare în soluții și dimensiunile așa-numiților pori interni ai ionitului. Conținutul procentual de divinilbenzen din rășină este notat adesea cu x, scris în paranteză după denumirea comercială a rășinii. De exemplu, denumirea Dowex-50(x = 12) reprezintă cationitul Dowex-50 care conține 12% divinilbenzen.

Cei mai răspândiți cationiți conțin grupări sulfonice $-SO_3H$, grefate pe matricea copolimerului tridimensional. Aceste grupări, având un caracter acid destul de puternic, sunt capabile să schimbe ionii H^+ cu alți ioni pozitivi chiar și în mediu acid (la valori mici ale pH-ului soluției).

Rășinile pe bază de produși de policondensare a fenolului cu formaldehida, urmată de sulfonare, pe lângă gruparea sulfonică mai conțin și grupări -OH fenolice, capabile să schimbe ioni H^+ numai în mediu bazic, la valori ridicate ale pH-ului soluției. Există și cationiți care conțin grupări active de tip carboxil -COOH, capabile să schimbe ioni H^+ cu alți cationi tot numai la valori ridicate ale pH-ului soluției.

Au fost sintetizați și alți cationiți ce conțin alte grupări active cu caracter acid, în particular grupări complexante. Unii dintre acești cationiți sunt capabili să schimbe selectiv numai anumiți cationi sau grupuri de cationi din soluție.

Anioniții organici sintetici cu răspândirea cea mai mare au ca grupări active săruri de alchilamoniu. Când acestea sunt săruri cuaternare de amoniu, rășina are caracter puternic bazic și realizează schimbul de anion chiar la valori mari ale pH-ului soluției. Dacă grupările active sunt ioni amoniu numai parțial substituiți, rășina are caracter bazic de tărie medie sau slabă și schimbă anioni numai în mediu neutru sau acid, adică la valori mici ale pH-ului soluției.

În tabelul 4-2 sunt prezentate câteva tipuri de schimbători de ioni organici cu denumirile lor comerciale.

4.2.2.3 Proprietăți generale ale schimbătorilor de ioni

Utilizarea schimbătorilor de ioni în procesele de separare și concentrare a substanțelor radioactive necesită cunoașterea principalelor proprietăți ale acestora, de care depinde eficiența separării.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4-2 *Schimbători de ioni organici*

Tipul	Cationit puternic acid	Cationit slab acid	Anionit puternic bazic	Anionit slab bazic
Gruparea activă	$-SO_3H$	-COOH	$-N^+(CH_3)_2-CH_3\ Cl^-$	$-N^+(CH_3)_2-H\ Cl^-$
Dowex	50W	-	1	3
Duolit	C-20	CC-3	A-101	A-2
Amberlite	IR-120	IRC-50	IRA-400	IR-45
KU	KU-2	-	-	-
Wofalit	F	-	N	-
AG	1	-	-	-
AV	-	-	17	-
Zeocarb	225	-	-	-

a) **Gradul de reticulare** al matricei răşinii indică rigiditatea structurii sale şi este determinat de numărul de legături transversale dintre lanţurile polimerice, adică de proporţia în care se adaugă agentul de reticulare. Într-o răşină de tip polistiren-divinilbenzen, de exemplu, gradul de reticulare se exprimă prin proporţia în greutate a divenilbenzenului (DVB) în amestecul cu stirenul care se supune polimerizării. În răşinile comerciale acesta variază între 1 - 16% DVB dar valorile cele mai utilizate sunt x = 8 în cazul cationiţilor şi x = 4 în cazul anioniţilor.

Gradul de reticulare determină şi gradul de gonflare (îmbibare), mărimea porilor interni ai răşinii şi viteza de difuzie a ionilor în interiorul răşinii. Răşinile cu un conţinut mic de DVB se caracterizează prin gonflare puternică, schimbă rapid ionii permiţând şi unor ioni de dimensiuni mari să pătrundă în reţeua lor. Dezavantajul lor este că au o densitate mică de sarcină şi volumul răşinii gonflate variază mult cu natura soluţiei cu care vine în contact.

Răşinile cu un conţinut mare de DVB sunt mai rigide, prezintă o rezistenţă mecanică mai mare, au capacitate de schimb mai mare, sunt mai selective, au pori de dimensiuni mai mici, dar procesul de schimb ionic este în acest caz mai lent. Dacă în operaţiunile curente de separare se folosesc răşini cu x = 4-8% DVB, în separările mai dificile, când selectivitatea sorbţiei pe răşină joacă rolul principal în procesul de separare, se pot folosi răşini cu x = 10-12% DVB.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) **Porozitatea** este una din proprietățile schimbătorilor de ioni care determină capacitatea lor de schimb. Forma, dimensiunile și distribuția porilor depind de metoda de preparare și de rețeaua matricei ionitului. Astfel, porii schimbătorilor de ioni pe bază de silicați cristalini sunt uniformi și direcționați ordonat, în timp ce porii schimbătorilor de ioni pe bază de rășini sintetice au dimensiuni variabile și sunt dispuși neregulat. Dimensiunile porilor determină efectul de sitare al ioniților care sunt astfel permeabili numai pentru ioni sau molecule de anumite dimensiuni, mai mici decât cele ale porilor respectivi.

Ioniții cu grad de reticulare mai mare au pori de dimensiuni mai mici ceea ce duce la mărirea efectului lor de sitare și deci și a selectivității lor față de anumiți ioni. În cazul rășinilor mai puțin reticulate, efectul de capilaritate al porilor este mai puțin important devenind prioritar schimbul ionic superficial.

c) **Granulația** este dată de dimensiunile particulelor de rășină și este un factor important în determinarea vitezei de stabilire a echilibrului de schimb ionic. O granulație mare oferă o suprafață mai mică de acțiune iar o granulație foarte fină duce la pierderi însemnate de viteză de curgere a soluției prin coloană. În schimb, cu cât particulele de rășină sunt mai mici, cu atât se realizează mai rapid echilibrul de schimb ionic cu soluția cu care este în contact rășina iar zonele de adsorbție sunt mai nete, mai bine conturate.

Dimensiunile granulelor se determină prin sitare folosind seturi de site cu ochiuri de diametre cunoscute sau prin citirea diametrelor la microscop. Fracțiunile de rășină cu granulația dorită se separă prin sedimentare în timp din suspensia apoasă a rășinii comerciale. De exemplu, particule cu dimensiuni de ordinul 15-20 μm se sedimentează cu o viteză de aproximativ 0,2-0,4 cm/min.

S-a dovedit experimental că forma reală a particulelor de rășină nu are un rol important în procesul de schimb ionic astfel că în lipsa unor particule sferice de dimensiuni dorite, se pot mojara particule de dimensiuni mai mari și apoi, prin sedimentare, se alege fracțiunea necesară.

Dimensiunile granulelor se exprimă fie în milimetri fie în mesh. Numărul de mesh reprezintă numărul de ochiuri care încap într-o suprafață de sită egală cu 1 cm^2 și deci cu cât diametrul particulelor va fi mai mic, granulația se va exprima prin număr mai mare de mesh. Pentru trecerea de la exprimarea granulației în mesh la dimensiunile particulelor în mm se poate folosi relația aproximativă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{14,7}{nr.mesh} \cong d(mm)$$

Separări bune se realizează folosind răşini cu granulaţie fină de ordinul 200-400 mesh. La dimensiuni mai mici ale particulelor, viteza de curgere devine mult prea mică. Pentru a separa cantităţi mari de substanţe se folosesc răşini cu granulaţia de ordinul 100-200 mesh iar în separările la scară industrială, granulaţia utilizată este de ordinul 15-50 mesh.

d) **Capacitatea de schimb** a răşinii este cantitatea maximă de ioni care pot fi schimbaţi de o anumită cantitate de schimbător şi reflectă măsura în care ionitul poate adsorbi ioni din soluţie. Se poate defini o **capacitate specifică de schimb** şi o **capacitate volumică de schimb**.

Se numeşte **capacitate totală specifică de schimb** (Γ_m) numărul maxim de miliechivalenţi-gram (milivali) de ioni care pot fi adsorbiţi din soluţie de un gram de schimbător uscat în formă H (hidrogen) pentru cationiţi şi în formă Cl pentru anioniţi. Se exprimă în mechivalenţi / g.

Se numeşte **capacitate totală volumică de schimb** (Γ_v) numărul maxim de miliechivalenţi-gram de ioni adsorbiţi din soluţie de un centimetru cub de ionit în stare gonflată cu apă pură şi în formă H pentru cationiţi, respectiv în formă Cl pentru anioniţi. Se exprimă în mechiv./cm^3.

Această capacitate totală de schimb a unui schimbător de ioni exprimă conţinutul acestuia în grupări active, capabile să participe la schimb şi este, ca ordin de mărime, de câţiva miliechivalenţi-gram pe gram de ionit în stare uscată. De exemplu, cationitul KU-2 are o capacitate totală specifică de schimb egală aproximativ cu 5 mechiv. / g. Experimental ea se determină cel mai adesea prin titrare potenţiometrică. Un cationit în forma H se titrează cu o bază tare iar un anionit în forma OH se titrează cu o soluţie de acid tare. În radiochimie se foloseşte şi metoda determinării capacităţii totale de schimb cu ajutorul izotopilor radioactivi, metodă mult mai rapidă şi mai puţin laborioasă. Metoda constă în a introduce un gram de răşină uscată într-o soluţie ce conţine ionul corespunzător (cation sau anion) marcat cu un izotop radioactiv, de activitate cunoscută. După stabilirea echilibrului de schimb ionic se măsoară activitatea soluţiei în aceleaşi condiţii în care a fost determinată şi activitatea sa iniţială iar prin diferenţă se găseşte fracţiunea din cantitatea totală de ioni care au trecut din soluţie în răşină. Exprimând această

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cantitate în miliechivalenți-gram se obține valoarea capacității totale de schimb a rășinii.

În general, capacitatea maximă de schimb, atât în cazul cationiților cât și în cel al anioniților, variază cu pH-ul soluției cu care sunt în contact. După caracterul acestei variații, ioniții se împart în patru grupe și anume:

1. Ioniți puternic acizi (cationiți) sau puternic bazici (anioniți) au o capacitate totală de schimb care rămâne maximă și constantă pentru diferiți ioni într-un interval larg de pH sau pOH (Fig. 4-2, curba 1)

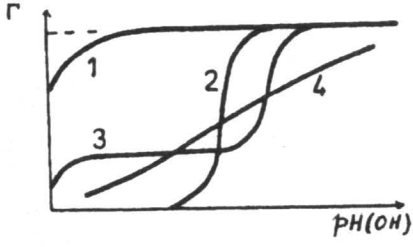


Fig. 4-2: *Variația capacității totale de schimb a ioniților de diferite tipuri cu aciditatea soluției;*

1. ioniți puternic acizi sau puternic bazici;

2. ioniți slab acizi sau slab bazici;

3-4. ioniți micști.

2. Ioniți slab acizi (cationiți) sau slab bazici (anioniți) a căror capacitate de schimb devine maximă numai la o anumită valoare a pH-ului soluției, mare în cazul cationiților și mică în cel al anioniților (curba 2 din fig. 4-2).

3. Ioniți de tip mixt care manifestă proprietățile unui amestec de acid tare cu acid slab (cationiți) sau bază tare cu bază slabă (anioniți). Aceștia prezintă două valori maxime ale capacității de schimb a cărei dependență de pH prezintă două paliere și este redată de curba 3 din fig. 4-2.

4. Ioniți a căror capacitate maximă de schimb variază continuu într-un interval larg de pH (curba 4 din fig. 4-2) și care se comportă ca amestecuri de mai mulți acizi (cationiții) sau mai multe baze (anioniții) de tărie diferită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Trebuie subliniat faptul că în radiochimie adesea se cere să fie separați izotopi de viață scurtă ceea ce impune o separare cât mai rapidă. În acest scop se folosesc ioniți cu viteză mare de schimb, cationiți puternic acizi cu grupări active sulfonice și anioniți cu grupări active de tip săruri cuaternare de amoniu și în ambele cazuri cu grad de reticulare nu prea mare (x = 4-6).

e) **Gonflarea** schimbătorilor de ioni își are cauza în structura lor reticulară care permite apei (sau altei faze lichide) să pătrundă în rețea, îmbibând-o și în consecință mărindu-i volumul. Gradul de gonflare depinde de natura polimerului și de gradul său de reticulare. El se definește prin relația:

$$\alpha(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \qquad (4.1)$$

în care m_0 este masa probei de ionit uscat, m - masa aceleiași probe după atingerea echilibrului de gonflare în lichidul respectiv.

Influența gradului de reticulare asupra gonflării este foarte puternică. Dacă la un conținut de 15% DVB acidul polistirensulfonic are un grad de gonflare în apă sub 10%, la 8% DVB acesta atinge valori de 40-50% iar în absența reticulării gonflarea devine nelimitată, polimerul ajungând practic la dizolvare.

Principalul proces ce are loc la gonflare îl reprezintă solvatarea grupărilor active liofilice care participă la schimbul ionic, interacțiunea acestora cu moleculele de solvent.

O altă cauză a gonflării o reprezintă apariția unei diferențe de presiune osmotică între valoarea acesteia în soluția din porii ionitului și respectiv în soluția externă. Această diferență, notată cu π se numește presiune de gonflare și ea tinde să micșoreze concentrația ionică în soluția din interiorul porilor prin adsorbția de noi cantități de solvent care produce gonflarea. Presiunea de gonflare este echilibrată de forțele care tind să mențină matricea rigidă. Ea devine mai mică dacă soluția externă este un electrolit de concentrație mai mare și acest efect este cu atât mai însemnat cu cât rășina are un grad de reticulare mai mic.

Gonflarea este influențată și de natura ionilor mobili ai ionitului. Ea nu variază dacă schimbul ionic se face cu ioni de aceeași valență dar scade atunci când ionii monovalenți din ionit sunt schimbați cu ioni polivalenți din soluție. Deci, cu cât sarcina electrică a contraionului schimbat este mai mare, cu atât gradul de gonflare este mai mic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Natura solventului în care se produce gonflarea influențează de asemenea gradul de gonflare. Cu cât moleculele acestuia sunt mai polare, gonflarea va fi mai accentuată și dimpotrivă, în solvenți mai puțin polari, aceasta va fi mai slabă.

În general, gonflarea rășinii favorizează procesul de schimb deoarece ajută ionii din soluție să pătrundă în interiorul rășinii și să ajungă astfel la ionii capabili de schimb. Totuși, dacă gonflarea depășește anumite limite, ea influențează negativ procesul de schimb prin micșorarea capacității volumice de schimb a schimbătorului de ioni.

4.2.3 Echilibrul de schimb ionic

Să considerăm un sistem format din schimbătorul de ioni și soluția cu care este în contact și în care se găsesc ionii A cu sarcina Z_A și ionii B cu sarcina Z_B. Dacă vom nota cu indice (s) faza solidă (ionitul) și cu indice (sol) soluția, atunci schimbul ionic dintre ionii A și B între ionit și soluție se poate reprezenta prin ecuația:

$$Z_B A_{(s)}^{Z_A} + Z_A B_{(sol)}^{Z_B} \rightleftharpoons Z_A B_{(s)}^{Z_B} + Z_B A_{(sol)}^{Z_A} \qquad (4.2)$$

Constanta termodinamică de echilibru a reacției de schimb va avea expresia:

$$K = \frac{[a_{B(s)}]^{Z_A} \cdot [a_{A(sol)}]^{Z_B}}{[a_{A(s)}]^{Z_B} \cdot [a_{B(sol)}]^{Z_A}} \qquad (4.3)$$

în care a_A și a_B reprezintă activitățile termodinamice ale ionilor A și respectiv B.

Dacă mărimile referitoare la schimbătorul de ioni le vom trece în partea stângă iar pe cele referitoare la soluție în partea dreaptă a ecuației (4.3) și apoi vom ridica ambii membrii ai ecuației la puterea $\frac{1}{Z_A \cdot Z_B}$, rezultă:

$$\frac{[a_{B(s)}]^{1/Z_B}}{[a_{A(s)}]^{1/Z_A}} = K' \frac{[a_{B(sol)}]^{1/Z_B}}{[a_{A(sol)}]^{1/Z_A}} \qquad (4.4)$$

în care $K' = [K]^{1/Z_A \cdot Z_B}$

În soluții diluate în care coeficienții de activitate sunt practic egali cu unitatea, se pot înlocui activitățile ionilor prin concentrațiile respective. De asemenea, putem înlocui activitățile ionilor în schimbător prin concentrațiile corespunzătoare dacă presupunem că raportul coeficienților de activitate ai celor doi ioni, ridicați la puteri egale cu inversul sarcinilor electrice respective, este o mărime constantă. Înlocuind

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deci activitățile prin concentrațiile corespunzătoare în ambele faze, ecuația (4.4) devine:

$$\frac{[C_{B(s)}]^{1/Z_B}}{[C_{A(s)}]^{1/Z_A}} = K_B^A \frac{[C_{B(sol)}]^{1/Z_B}}{[C_{A(sol)}]^{1/Z_A}} \qquad (4.5)$$

în care K_B^A este constanta de echilibru a reacției de schimb numită și **coeficient de selectivitate**. Ecuația (4.5) se numește ecuația lui Nikolsky pentru izoterma de schimb ionic. Ea reflectă faptul că dacă se reprezintă grafic raportul concentrațiilor celor doi ioni în schimbător, funcție de raportul concentrațiilor respective în soluție, fiecare concentrație fiind ridicată la o putere egală cu inversul sarcinii electrice a ionului respectiv, rezultă o dreaptă ce trece prin originea coordonatelor și a cărei pantă este egală chiar cu coeficientul de selectivitate K_B^A. Dacă $K_B^A > 1$ schimbătorul adsoarbe preferențial ionii de tip B comparativ cu cei de specie A, iar dacă $K_B^A < 1$ atunci ionii A sunt reținuți pe schimbător mai puternic decât cei de tip B.

O tratare termodinamică riguroasă a procesului de schimb ionic duce la următoarea expresie a coeficientului de selectivitate:

$$\ln K_B^A = \ln \frac{[f_{B(s)}]^{Z_A}}{[f_{A(s)}]^{Z_B}} + \ln \frac{[f_{A(sol)}]^{Z_B}}{[f_{B(sol)}]^{Z_A}} + \frac{\pi}{RT}[Z_A \tilde{V}_B - Z_B \tilde{V}_A] \qquad (4.6)$$

în care:

π - este valoarea presiunii de gonflare;

$f_{A(s)}$ și $f_{B(s)}$ - sunt coeficienții de activitate ai celor doi ioni în schimbătorul de ioni;

$f_{A(sol)}$ și $f_{B(sol)}$ - sunt coeficienții de activitate în soluție;

$\tilde{V}_A$ și $\tilde{V}_B$ - sunt volumele molare parțiale ale ionilor A și respectiv B;

R - este constanta universală a gazelor perfecte;

T - este temperatura absolută (în K).

Ecuația (4.6) pune în evidență factorii care afectează selectivitatea unui schimbător de ioni în raport cu un anumit ion schimbat. Analiza ei permite formularea unor regululi generale privind selectivitatea unui schimbător de ioni:

1. Un schimbător de ioni în echilibru cu o soluție diluată adsoarbe preferențial din această soluție contraionii cu sarcină electrică mai mare;

2. La sarcini egale ale ionilor se adsorb preferențial ionii cu raze efective în stare solvatată mai mici;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Selectivitatea schimbului ionic creşte cu mărirea capacităţii de schimb a ionitului, cu gradul de reticulare al acestuia, cu scăderea concentraţiei ionilor din soluţie şi cu scăderea temperaturii;

4. O creştere a diferenţei dintre razele efective ale ionilor ce urmează să fie schimbaţi în stare solvatată, determină creşterea selectivităţii schimbului.

Aceste reguli generale sunt valabile numai pentru soluţii duluate şi procese de schimb ionic care nu sunt afectate de alte procese, cum ar fi: complexarea, hidroliza, etc. Pe baza acestora se pot stabili aşa numitele "serii ale afinităţii" adică ordinea în care creşte capacitatea lor de adsorbţie pe schimbătorii de ioni.

Pentru cationi: $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH^{4+} < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Pentru anioni:

$$F^- < HO^- < Cl^- < NO_2^- < CN^- < Br^- < NO_3^- < HSO_4^- < I^- < CNS^- < ClO_4^- \text{ etc.}$$

Selectivitatea schimbului ionic mai poate fi exprimată, în afara coeficientului de selectivitate şi prin intermediul coeficientului de distribuţie sau de repartiţie D, care se obţine direct din determinări experimentale. El se defineşte pentru fiecare ion în parte ca raportul concentraţiilor de echilibru ale acestui ion, în schimbător şi respectiv în soluţie:

$$D_B = \frac{C_{B(s)}}{C_{B(sol)}} \tag{4.7}$$

Ţinând cont de relaţia (4.5) această expresie devine:

$$D_B = (K_B^A)^{Z_B} \cdot \left[\frac{C_{A(s)}}{C_{A(sol)}}\right]^{Z_B/Z_A} \tag{4.8}$$

În mod analog se defineşte şi coeficientul de distribuţie al ionilor A:

$$D_A = \frac{C_{A(s)}}{C_{A(sol)}}$$

care, având în vedere (4.5) , devine:

$$D_A = \left[\frac{1}{K_B^A}\right]^{Z_A} \cdot \left[\frac{C_{B(s)}}{C_{B(sol)}}\right]^{Z_A/Z_B} = (K_A^B)^{Z_A}\left[\frac{C_{B(s)}}{C_{B(sol)}}\right]^{Z_A/Z_B} \tag{4.9}$$

unde $K_A^B = \frac{1}{K_B^A}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă B este un microcomponent (de exemplu un izotop radioactiv), atunci se pot neglija variațiile de concentrație ale macrocomponentului A în cele două faze ca urmare a chimbului ionic cu B. În consecință, raportul $C_{A(s)}$ / $C_{A(sol)}$ rămâne practic constant și coeficientul de distribuție al microcomponentului D_B este o mărime constantă, proporțională cu coeficientul de selectivitate K_B^A. Prin urmare, selectivitatea schimbului poate fi studiată comparând între ele valorile coeficienților de distribuție D ale ionilor respectivi.

În cazul izotopilor radioactivi, determinarea experimentală a coeficientului de distribuție se face extrem de simplu, determinând activitatea I_0 a unui volum V de soluție radioactivă inițială, care conține izotopul studiat, apoi, punând în contact soluția cu o cantitate m de schimbător de ioni (cântărit în stare uscată) până la stabilirea echilibrului de schimb și, în final, măsurând din nou activitatea I a soluției. Coeficientul de distribuție al izotopului radioactiv va fi:

$$D = \frac{C_{(s)}}{C_{(sol)}} = \frac{\frac{I_0 - I}{m}}{\frac{I}{V}} \text{ sau } D = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{V}{m} \qquad (4.11)$$

Raportul coeficienților de distribuție pentru două specii ionice diferite, în caz general, caracterizează gradul de separare a acestor ioni și se numește **factor de separare**, K_s:

$$K_{s(i,j)} = \frac{D_i}{D_j} \qquad (4.12)$$

Pentru a stabili condițiile optime în care pot fi separate prin schimb ionic două specii, i și j trebuie să se cunoască modul în care coeficienții de distribuție respectivi: D_i și D_j sunt influențați de o serie de factori care vor fi analizați în paragraful următor.

În practică, pentru a obține separări mai eficiente (pentru a mări factorul de separare) se utilizează în principal două căi diferite: folosirea unor reactivi care formează complecși cu ionii ce urmează a fi separați (sau cu unii dintre aceștia) și folosirea unor solvenți organici în loc de apă, în faza lichidă (soluție).

Folosirea agenților complexanți este deosebit de eficientă când elementele de separat au proprietăți foarte asemănătoare (lantanoidele, actinoidele, etc.) iar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diferențele între selectivitatea schimbului ionic pentru speciile complexate sunt mai mari decât în cazul ionilor necomplexați.

Înlocuirea totală sau numai parțială a apei din soluție cu un solvent organic miscibil cu ea, influențează simultan mai mulți factori care determină echilibrul de schimb (gonflarea ionitului, gradul de solvatare a ionilor în ambele faze, procesele de disociere sau asociere, etc.) și este folosită cu mult succes pentru mărirea selectivității în separările multor elemente radioactive prin cromatografie pe schimbători de ioni.

4.2.4 Factori care influențează separările prin schimb ionic

4.2.4.1 Activitatea termodinamică și sarcina electrică a ionilor

Relațiile (4.3) și (4.4) exprimă explicit dependența constantei de echilibru a reacției de schimb ionic de activitățile termodinamice ale ionilor și de sarcinile lor electrice.

Atât ecuațiile menționate cât și numeroase date experimentale arată că adsorbția ionilor pe schimbător este cu atât mai puternică cu cât sarcina lor electrică este mare. Se cunosc totuși și excepții de la această regulă, excepții datorate evident, acțiunii simultane a altor factori care în anumite condiții pot deveni predominanți.

Activitatea ionilor este o mărime termodinamică destul de complexă dependentă de sarcina electrică a ionilor, dimensiunile (razele) lor, concentrația din soluție, tăria ionică a soluției, precum și de temperatură care influențează starea de solvatare a ionilor.

Cu cât este mai mică raza ionului solvatat cu atât el se va fixa mai puternic pe ionit. Subliniem faptul că în soluții nu prea concentrate de electroliți, ionii cu raze mici, datorită câmpului electric foarte intens din jurul lor, sunt puternic solvatați în solvenți polari, astfel că razele lor efective devin mai mari decât ale unor ioni mai puțin solvatați de aceeași sarcină electrică, dar care au raze ionice în cristale, mai mari. De exemplu, din grupa metalelor alcaline, cel mai slab se leagă de cationiți ionii Li^+, în consecință ei sunt primii care se desorb în procesul de eluție, fiind urmați apoi de ionii Na^+, K^+, Rb^+ și Cs^+. Aceeași ordine se constată și în cazul metalelor alcalino-pământoase, în soluții neutre. În soluții puternic acide însă (12 N HCl) când tăria ionică a soluției este mult mai mare, această ordine se inversează, primii care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se desorb fiind ionii de masă (și rază ionică) mai mare. Aceasta se explică prin aceea că în soluții puternic acide, hidratarea ionilor este mult mai slabă astfel încât rolul hotărâtor în stabilirea capacității de a se adsorbi îl au razele ionice reale ale ionilor.

Foarte puternic se fixează pe anioniți complecșii clorurați ai metalelor cum ar fi $[FeCl_4]^-$. Pe această cale se poate realiza, de exemplu, purificarea soluțiilor de acid clorhidric concentrat de impuritățile de fier. Soluția de acid clorhidric concentrat se trece peste anionit și ionii $[FeCl_4]^-$ sunt atât de puternic reținuți încât ionii Cl^- chiar în concentrație mult mai mare, nu îi pot dislocui.

Pe cationiți sunt reținuți foarte puternic ionii polivalenți ca Th^{4+}, Ac^{3+}, La^{3+}, etc.

4.2.4.2 Factori de natură cinetică

Separarea elementelor radioactive trebuie făcută adesea în intervale scurte de timp, impuse de valorile perioadelor de înjumătățire mici, în cazul multor radionuclizi. În același timp însă, o separare bună nu se realizează decât în condiții de echilibru sau apropiate de acesta. În stabilirea rapidă a echilibrului de schimb ionic între soluție și ionit un rol important îl au următorii factori de natură cinetică:

a) **Rigiditatea rășinii**, exprimată de obicei prin conținutul în divenilbenzen (sau alt agent de reticulare) care realizează legăturile transversale dintre lanțurile polimerice ale matricei ionitului. Aceasta determină gradul de gonflare al rășinei în contact cu soluția și, în consecință, mărimea porilor interni ai ionitului de care depinde viteza de difuzie a ionilor în interiorul schimbătorului, atât în faza de adsorbție cât și în cea de eluție.

Rășinile cu un conținut mic de DVB au un grad de gonflare variabil, ce depinde în mare măsură de tăria ionică a soluției și din cauza căruia coloana se poate bloca sau se pot produce goluri în stratul de ionit din coloană. Rășinile cu un conținut mare de DVB au un grad de gonflare mic și mult mai puțin dependent de compoziția soluției, dar procesele de difuzie în acestea au loc mult mai lent, ceea ce duce la creșterea intervalului de timp necesar pentru stabilirea echilibrului de schimb. În majoritatea cazurilor se utilizează rășini cu un conținut în DVB cuprins între 4-8%, acestea fiind stabile în funcționare iar timpul de stabilire a echilibrului este acceptabil. Totuși, în cazurile în care procesul de separare se realizează doar în faza de adsorbție, ca urmare a diferențelor în valorile razelor ionice, se folosesc

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

răşini cu un conţinut mai mare de DVB, de aproximativ 10-12%, uneori chiar mai mult. Prin aceasta factorii de separare a ionilor devin mai mari şi separarea mai eficientă.

b) **Dimensiunile granulelor de răşină** influenţează de asemenea în mare măsură viteza de stabilire a echilibrului de schimb. În cazul utilizării răşinilor sintetice ca schimbători de ioni, la procesul de schimb participă întregul volum al răşinii adică şi acele grupări active care se află în interiorul granulelor de răşină. Pentru a se realiza această condiţie este necesar ca procesele de difuzie în interiorul granulelor să asigure stabilirea echilibrului de schimb în timp relativ scurt şi în întreg volumul granulelor. Din această cauză granulaţia răşinei (vezi paragraful 4.2.2.3) constituie un parametru important în alegerea condiţiilor optime de realizare a separărilor prin schimb ionic.

c) **Temperatura** influenţează procesele de separare în primul rând prin mărirea vitezei proceselor de difuzie determinând astfel stabilirea mai rapidă a echilibrului de schimb şi permiţând utilizarea unor viteze de curgere mai mari. Dacă în procesul de eluţie se folosesc şi agenţi complexanţi, atunci temperatura influenţează de asemenea şi procesele de complexare, constantele de stabilitate ale complecşilor respectivi şi, prin aceasta, selectivitatea separării.

d) **Viteza de curgere** a soluţiei prin coloana umplută cu ionit are şi ea o influenţă directă asupra stabilirii echilibrului de schimb. În orice separare, în nişte condiţii concrete date, trebuie determinată experimental viteza maximă de curgere care nu duce la o lărgire semnificativă a zonelor corespunzătoare componenţilor respectivi. Totuşi, factorul determinant nu este atât viteza de curgere a eluantului cât viteza de deplasare a zonelor corespunzătoare fiecărei specii în lungul coloanei cromatografice. Aceasta depinde nu numai de viteza de curgere ci şi de concentraţia agentului eluant din soluţie.

4.2.4.3 Lungimea coloanei cromatografice

Alegerea lungimii coloanei cromatografice depinde de caracterul operaţiilor de separare care urmează să fie efectuate. Dacă pot fi realizate condiţiile în care unul dintre elementele de separat este în formă de cation iar celălalt sub formă de anion, atunci se pot folosi coloane de dimensiuni mici, de ordinul câtorva centimetri. Dacă astfel de condiţii nu se pot realiza simultan, dar totuşi factorii de separare au valori

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

relativ mari, se pot folosi coloane cu lungimi de ordinul 5-10 cm. La valori mai mici ale factorilor de separare, de exemplu, cuprinse între 1 și 2, se pot obține totuși separări satisfăcătoare cu coloane având lungimi de 15-20 cm.

Numeroase date experimentale demonstrază că lărgirea unei zone corespunzătoare unui anumit element este proporțională cu rădăcina pătrată din lungimea coloanei pe când distanța dintre zone crește proporțional cu lungimea coloanei. De aceea, în cazul unor separări mai dificile se dovedește utilă folosirea unor coloane de lungimi ceva mai mari de ordinul 30-50 cm pentru a putea obține separarea totală a elementelor respective.

Între lungimea coloanei și diametrul acesteia există de asemenea o corelație optimă, diametrul netrebuind să depășească 1/50 din lungimea coloanei.

4.2.4.4 Capacitatea de schimb a ionitului

Capacitatea de schimb a ionitului (vezi paragraful 4.2.2.3) trebuie să fie pe cât posibil mai mare, deoarece creșterea acesteia determină și creșterea factorilor de separare. Importantă este în primul rând capacitatea maximă volumică a ionitului. Întrucât aceasta depinde de gradul de gonflare al rășinii care, la rândul său, este determinat de rigiditatea sau gradul de reticulare (procentul de agent de reticulare din rășină) înseamnă că și acest parametru influențează factorii de separare. De exemplu, la separarea lutețiului de iterbiu folosind ca agent eluant lactat de amoniu, factorul de separare K, crește odată cu creșterea capacității volumice a cationitului, după cum urmează: La $x = 2\%DVB, \Gamma_v = 0{,}60 mval/cm^3, K_s = 1{,}2$;

la $x = 7\%DVB, \Gamma_v = 1{,}70 mval/cm^3, K_s = 1{,}34$;

pe când la $x = 12\%DVB, \Gamma_v = 2{,}25 mval/cm^3, K_s = 1{,}4$.

În prezența unui agent complexant selectiv, rășini cu un conținut diferit de agent de reticulare, dar cu capacitate maximă volumică de schimb identică, dau aproximativ aceiași factori de separare. Prin urmare, factorii de separare sunt determinați în astfel de cazuri în primul rând de selectivitatea complexării în timp ce rigiditatea structurii rășinii joacă un rol secundar. În cazurile în care nu se folosesc agenți complexanți și separarea este determinată doar de selectivitatea sorbției pe ionit a diferiților ioni din amestec, creșterea rigidității rășinei duce la mărirea selectivității sorbției și deci la creșterea factorilor de separare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2.4.5 Concentrația soluției de eluant

Concentrația eluantului, fie că acesta conține sau nu un agent complexant, influențează viteza de desorbție a diferiților ioni de pe rășină și, prin urmare, acuratețea separării. În cazul unor valori mici ale factorilor de separare trebuie aleasă concentrația optimă a eluantului pentru ca separarea să fie satisfăcătoare. Concentrații prea mari determină viteze mari de desorbție și micșorează factorii de separare. Concentrații prea mici ale eluantului necesită timp mai îndelungat pentru realizarea echilibrului și viteze de curgere foarte mici. De regulă, concentrația optimă se determină experimental pentru fiecare caz în parte și adesea este situată într-un domeniu foarte îngust de concentrații. De exemplu, un amestec de Lu, Yb și Tu se separă bine pe un cationit KU-2 la 20^0C folosind ca eluant o soluție de lactat de amoniu de concentrație 0,12 mol/L pe când cu soluție 0,14 mol/L separarea este total nesatisfăcătoare.

4.2.4.6 Numărul actelor elementare de schimb

Fenomenul de lărgire a zonei corespunzătoare unui anumit element, odată cu deplasarea acestei zone în lungul coloanei, are un caracter statistic, probabilistic. Dacă influența unor factori cum ar fi nerealizarea echilibrului de schimb, neuniformități în deplasarea fazei lichide, în procesul de eluție (ca urmare a formării unor canale în straturile de rășină) și alții, este redusă la minimum, atunci această lărgire a zonelor este determinată numai de numărul actelor elementare sorbție-desorbție care au loc. La rândul său, acest număr de interacțiuni elementare, la o lungime dată a coloanei cromatografice, depinde de capacitatea maximă de schimb a rășinii (concentrația grupărilor active din rășină) precum și de concentrația agentului eluant din soluție. Cu alte cuvinte, numărul interacțiunilor elementare este determinat de concurența dintre procesele de sorbție și desorbție a ionilor. La valori mici ale cel puțin uneia dintre aceste concentrații, se produce o creștere bruscă a lărgimii zonei ca urmare a micșorării numărului de procese elementare de interacțiuni sorbție-desorbție. De aceea este necesar ca fiecare dintre aceste concentrații (cea a grupărilor active în rășină și cea a agentului eluant în soluție) să aibă valori peste o anumită limită minimă necesară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din această cauză se recomandă mai degrabă folosirea unui agent eluant (complexant sau nu) cu acțiune mai slabă dar în concentrație mai mare pentru a obține o "statistică bună" adică zone mai înguste și mai nete. Dacă ionul se leagă prea puternic de ionit sau agentul complexant formează complecși mult prea stabili, are loc de asemenea micșorarea numărului proceselor elementare sorbție-desorbție și, în consecință, lărgirea zonelor respective. De exemplu, la eluția de pe cationit a lantanoidelor cu soluție diluată de EDTA se produce o dispersare puternică a zonelor deoarece acest agent complexant formează complecși prea stabili cu ionii pământurilor rare din care cauză numărul actelor elementare sorbție-desorbție scade brusc. Dacă însă eluția se face cu soluție mai concentrată de lactat de amoniu, care formează complecși mai puțin stabili cu acești ioni, zonele respective rezultă mult mai înguste și separarea mult mai bună. Citratul de amoniu ocupă o poziție intermediară între EDTA și lactatul de amoniu.

4.2.4.7 Cantitățile de substanțe supuse separării

În cazul separării elementelor radioactive fără purtători, cantitățile de substanțe care se separă sunt de regulă extrem de mici pe când dacă separarea se face cu purtători sau la separarea substanțelor neradioactive, aceste cantități pot fi apreciabile. În acest caz pot apărea perturbări în funcționarea coloanei cu schimbător de ioni deoarece cantitățile de agent complexant din soluția de eluant pot să nu fie suficiente pentru a lega macrocantități de elemente și atunci se produce o lărgire foarte pronunțată a zonelor, până la suprapunerea lor, înrăutățindu-se mult separarea. Și din această cauză este preferabilă utilizarea unor agenți complexanți mai slabi dar în soluții mai concentrate.

Separarea unor macrocantități de elemente în scopuri preparative prezintă anumite particularități. În primul rând, în acest caz nu este neapărat necesară separarea cantitativă a elementului pur ci se poate separa doar o anumită fracțiune din el dar aceasta se cere să fie pură. De aceea, eluția elementelor de pe coloană se poate face direct unul după altul folosind un eluant puternic. În astfel de cazuri încărcarea coloanei este bine să se facă până aproape de capacitatea sa maximă. Cea mai mare parte a elementului de interes se va obține în stare pură, fără să conțină ca impurități elementele vecine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În al doilea rând, pozițiile zonelor corespunzătoare diferitelor elemente pot fi deplasate în raport cu cele determinate la separarea unor microcantități din aceleași elemente, ca urmare a modificării afinității față de ionit atunci când ionii sunt în concentrații mari în soluție și a dependenței lărgimii zonei corespunzătoare unui element de cantitatea acestui element în amestecul de separat.

În practică este bine ca forma inițială a ionitului să conțină un ion cu capacitate mai mică de adsorbție comparativ cu cea a ionilor de separat iar ulterior eluția să se facă cu un agent eluant ce are această capacitate de adsorbție, dimpotrivă ceva mai mare ca cea a ionilor din amestecul supus separării. Aceasta duce la o desorbție mai ușoară și localizarea netă a zonelor respective a căror lărgime depinde de cantitatea de element și de capacitatea maximă de adsorbție a rășinii. Suprapunerile parțiale dintre zonele învecinate depind de diferențele dintre coeficienții de distribuție ai componenților amestecului. Cu cât aceste diferențe sunt mai mari cu atât este mai netă separarea dintre zonele vecine. De asemenea, pentru a se obține această separare a zonelor este necesar ca ele să parcurgă o anumită distanță pe coloană. După formarea de zone staționare, mărirea în continuare a lungimii coloanei nu duce la îmbunătățirea separării.

Dacă zonele corespunzătoare la două elemente cu proprietăți apropiate nu pot fi în totalitate separate, uneori în sistem se introduce un alt element ce formează o zonă între cele două cu proprietăți apropiate, deplasându-le pe acestea una față de cealaltă. După eluție, fiecare dintre elementele de separat va conține o parte din elementul adăugat dar nu va conține impurități din celălalt component al amestecului de separat. Ulterior se poate face o purificare prin procedee chimice obișnuite îndepărtând elementul adăugat și obținând astfel fiecare din cele două elemente ale amestecului inițial, în stare pură. De exemplu, pentru o separare totală a unor lantanoide se adaugă în sistem ioni de mangan, cadmiu, fier, etc.

Separarea se face cu atât mai ușor cu cât este mai mic numărul componenților din amestec. De aceea, în cazul unor amestecuri mai complexe, ce conțin un număr mare de elemente, este preferabil să se facă o separare preliminară a amestecului în fracțiuni care să conțină fiecare un număr mai mic de componenți și apoi fiecare astfel de fracțiune se supune din nou separării pe schimbător de ioni, procesul fiind repetat de atâtea ori cât este necesar pentru a obține fiecare element în stare pură. Prin astfel de metode de separare, în prezent pot fi obținute în stare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pură practic oricare dintre elementele chimice, indiferent cât de apropiate ar fi proprietățile lor.

4.2.5 Separarea lantanoidelor și actinoidelor

Grupul elementelor lantanoide cât și cel al elementelor actinoide, se caracterizează prin proprietăți foarte asemănătoare ale elementelor componente. Lantanoidele, au în curs de completare substratul electronic 4f iar actinoidele substratul 5f, astfel încât structura învelișurilor electronice exterioare, care determină proprietățile chimice, este aceeași la toate elementele lantanoide și respectiv actinoide. Razele ionice, în cadrul aceluiași grup, sunt de asemenea foarte apropiate, ceea ce face ca separarea elementelor din cadrul unui grup să fie foarte dificilă prin metode chimice obișnuite și se face practic numai prin cromatografie pe schimbători de ioni.

Elementele transuraniene, din grupul actinoidelor, se obțin prin iradiere în reactorii nucleari a elementelor grele (uraniu, plutoniu) cu neutroni sau cu nuclee ale altor elemente ușoare. Simultan cu formarea de elemente grele și supergrele au loc și procese de fisiune rezultând astfel amestecuri complexe de mulți produși între care pondere însemnată au izotopii radioactivi ai elementelor lantanoide. Pentru a separa din aceste amestecuri radionuclizi individuali se procedează astfel: materialul țintă supus iradierii (de obicei oxid de plutoniu) se dizolvă într-un amestec de acid azotic și acid fluorhidric după care se procedează la oxidarea plutoniului la Pu-VI. Apoi se coprecipită elementele transuraniene trivalente cu fluorură de lantan, LaF_3 când precipită și produsele de fisiune din grupul lantanoidelor. Precipitatul, după *filtrare, se redizolvă în acid azotic saturat cu acid boric, apoi adăugând amoniac se* precipită $La(OH)_3$ separându-se astfel de el grupul elementelor lantanoide și transuraniene. Se procedează apoi la separarea acestor grupuri de elemente între ele și, în final, fiecare grup se separă în elemente individuale.

Separarea grupului de lantanoide de cel al actinoidelor se bazează pe diferența dintre aceste grupuri în ce privește capacitatea de a forma complecși clorurați. Electronii din substratul 5f, din grupul actinoidelor, fiind mai depărtați de nucleu pot participa mai ușor la hibridizare cu electronii straturilor exterioare și apoi la formarea unor legături coordinative în complecșii respectivi. Drept consecință, ionii trivalenți ai actinoidelor formează mai ușor complecși anionici de tipul $[MeCl_4]^-$ în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluții foarte concentrate de acid clorhidric (12-13 M) și pot fi astfel separați de ionii trivalenți ai lantanoidelor prin schimb ionic. De pe cationit se vor desorbi mai întâi ionii actinoidelor iar de pe anionit eluția se prodece în ordine inversă, mai întâi lantanoidele și apoi actinoidele. Prezența alcoolului etilic în proporție de cca 20% în soluția concentrată de HCl favorizează formarea complecșilor cloruraţi ai actinoidelor și în acest fel îmbunătățește separarea acestora de lantanoide. Separarea elementelor din cadrul aceluiași grup poate fi relativ ușor realizată numai prin schimb ionic, folosind ca eluanți agenți complexanți adecvați.

Primele separări de acest gen au fost făcute cu citrat de amoniu, dar ulterior s-au dovedit a fi mai selectivi alți eluanți complexanți, în special săruri de amoniu ale unor acizi monohidroximonocarboxilici dintre care s-au impus mai ales lactatul de amoniu (alfa-hidroxipropionat de amoniu), alfa-hidroxiizobutiratul de amoniu și glicolatul de amoniu.

În tabelul 4-3 sunt prezentate valorile factorilor de separare, Ks, pentru elementele vecine din grupul lantanoidelor și câteva din actinoide, la separarea acestora cu eluanți complexanți de tipul hidroxiacizilor. Datele din tabel au fost obținute pe un cationit Dowex-50 (x = 12) cu excepția cazului în care s-a folosit alfa-hidroxiizobutiratul de amoniu la 20^{0}C când s-a utilizat cationitul Dowex - 50 (x = 4).

Din datele prezentate se constată ușor că dimensiunile moleculelor agentului complexant influențează puternic factorul de separare al elementelor vecine. Aceasta se datorește probabil faptului că selectivitatea complexării depinde de efectele sterice în procesul de formare a complexului.

Pentru accelerarea procesului de stabilire a echilibrului de schimb ionic, separarea se realizează adesea la temperaturi mai ridicate, în jur de 90^{0}C. Dar variația temperaturii influențează și ea selectivitatea complexării deoarece amplificând vibrațiile atomilor mărește dimensiunile anionilor complexanți. Această influență este vizibilă mai ales în cazul complexanților de dimensiuni mai mici, cum sunt glicolatul de amoniu și lactatul de amoniu, unele date care ilustrează această influență fiind prezentate în tabelul 4-4.

Mai greu de explicat este micșorarea factorului de separare dintre Yb ș Lu odată cu scăderea temperaturii de la 20^{0}C la 3^{0}C.

Din tabelul 4-3 rezultă că pentru separarea actinoidelor de la Am la Md eluantul complexant cel mai eficient este α-hidroxiizobutiratul de amoniu care dă cei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4-3: *Factorii de separare ai lantanoidelor și ai unor actinoide la eluția cu hidroxiacizi monocarboxilici.*

Element	Lactat de amoniu		α-Hidroxiizobutirat de amoniu		Glicolat de amoniu	
	K_s la 90°C	K_s la 20°C	K_s la 87°C	K_s la 20°C	K_s la 87°C	K_s la 20°C
Lu	1,31	1,40	1,36	1,45	1,32	1,33
Yb	1,43	1,54	1,33	1,37	1,50	1,37
Tm	1,47	1,55	1,30	-	1,40	1,40
Er	1,52	1,60	1,23	-	1,50	1,28
Ho	1,21	1,34	1,56	1,77	-	-
Y	1,14	1,08	1,04	1,10	-	-
Dy	1,56	1,65	1,88	1,84	1,39	1,04
Tb	1,73	1,50	2,2	1,57	1,30	1,08
Gd	1,22	1,04	1,40	1,54	1,06	1,00
Eu	1,28	1,20	1,60	2,06	1,22	1,08
Sm	1,32	1,32	1,82	1,57	1,29	1,33
Pm	1,33	1,35	1,61	2,09	1,26	1,83
Nd	1,36	1,38	1,57	-	1,40	1,37
Pr	1,73	2,04	1,60	-	1,50	1,20
Ce	1,83	2,10	2,20	-	2,60	1,64
La	-	-	-	-	-	-
Md	-	-	1,40	-	-	-
Fm	1,43	-	1,86	-	-	-
Es	1,24	-	1,54	1,46	-	1,20
Cf	1,58	-	2,25	2,00	1,17	-
Bk	1,54	-	2,22	2,70	1,43	-
Cm	1,21	1,23	1,45	1,40	1,14	1,25
Am						

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4-4: *Influența temperaturii asupra factorilor de separare (agent complexant lactat de amoniu)*

t^0C	K, Yb/Lu	K, Eu/Gd	t^0C	K, Yb/Lu	K, Eu/Gd
99	1,29	-	10	1,38	-
86	1,31	1,22	6	1,37	-
50	1,33	1,00	3	1,27	-
20	1,40	1,00			

mai mari factori de separare. Totuși, făcând analogie cu lantanoidele corespunzătoare se poate presupune că pentru elementele actinoide cu Z = 102 și Z = 103 (nobeliu și lawrenciu), factorii de separare vor fi mai mari folosind lactat de amoniu decât folosind α-hidroxiizobutirat de amoniu. Pentru separarea grupului de lantanoide în elemente individuale este mai indicat lactatul de amoniu la temperatura de 90^0C cu toate că în anumite cazuri α-hidroxiizobutiratul dă factori de separare mai mari. Glicolatul de amoniu se recomandă pentru separarea itriului de disprosiu când disporsiul se desoarbe primul.

Factori de separare acceptabili se obțin și folosind ca eluant complexant EDTA dar zonele respective sunt mai puțin nete și pentru separări rapide de microcantități de lantanoide acest eluant nu este recomandabil.

În figura 4-3 sunt ilustrate separările prin schimb ionic în cazul lantanoidelor (a) și actinoidelor anologe (b) folosind ca eluant alfa-hidroxiizobutiratul de amoniu pe cationitul Dowex-50 (x = 12). Pozițiile presupuse ale picurilor corespunzătoare elementelor No și Lu sunt reprezentate prin linie întreruptă. Folosind eluant cu concentrație crescătoare și o rășină rapidă (4-6% DVB) se poate realiza o separare foarte rapidă, cu o viteză de curgere a eluantului de o picătură la 6-10 secunde, fără abateri de la condițiile de echilibru. Se poate separa astfel oricare element lantanoid sau actinoid din amestecul respectiv în aproximativ 3-5 minute, iar separarea întregului grup se poate realiza în cel mult 15 minute. Un exemplu de astfel de separare este prezentat în figura 4-4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

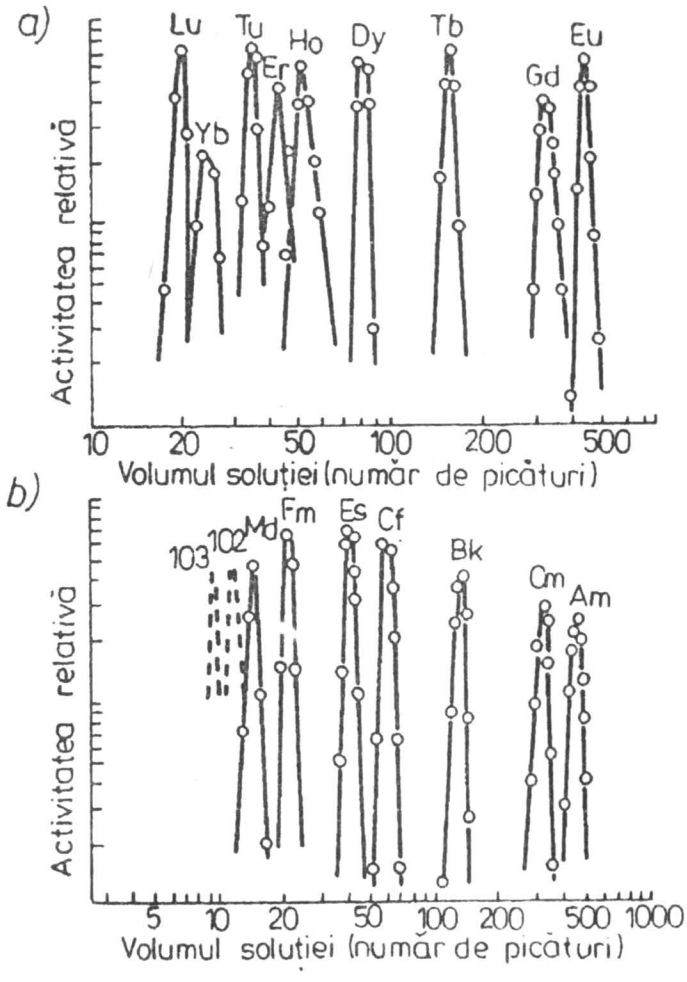


Fig. 4-3 *Eluția lantanoidelor (a) și a actinoidelor analoge (b) cu eluant complexant α-hidroxiizobutirat de amoniu pe cationit Dowex-50 (x = 12). Lungimea coloanei: 50 mm, diametrul coloanei: 2 mm.*

Hidroxiacizii monocarboxilici formează cu ionii trivalenți complecși neutri, indiferent de valoarea pH-ului soluției. Se recomandă folosirea lor în formă neutralizată cu amoniac până la pH=5 (indicator bromcrezolpurpur) care prezintă capacitatea de eluție maximă. Soluțiile cu capacitatea de eluție adecvată pentru anumite grupuri de elemente se obțin prin diluarea corespunzătoare a soluției de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

lactat de amoniu până la concentrația necesară. Aceste soluții pot fi păstrate timp îndelungat fără să-și altereze proprietățile lor eluante.

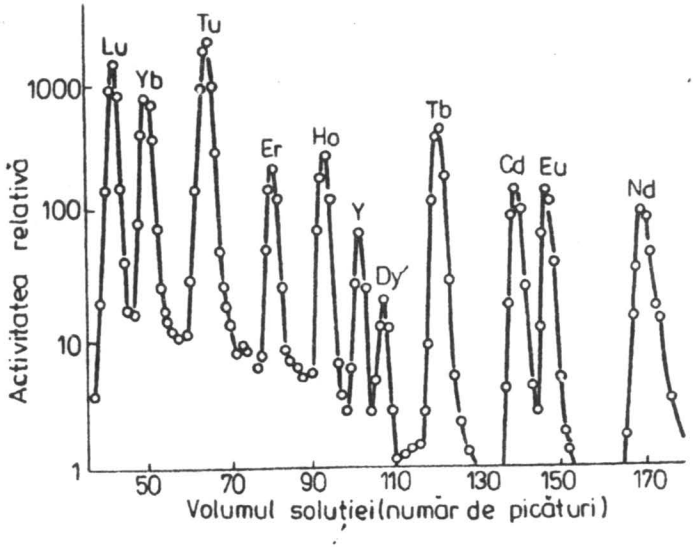


Fig. 4-4 *Separarea rapidă a elementelor lantanoide pe cationit KU-2 (x = 6) în coloană de 18 cm lungime și 2 cm diametru, folosind ca eluant lactat de amoniu de concentrație crescătoare de la 0,16 la 0,50 mol/L.*

4.2.6 Tehnici de separare prin schimb ionic

Există multe dispozitive experimentale pentru separări cromatografice pe schimbători de ioni. O astfel de instalație pentru separări rapide prin schimb ionic este prezentată schematic în figura 4-5.

Ea constă din coloana propriu-zisă (un tub de sticlă), 1, umplută cu schimbătorul de ioni. Capătul inferior efilat este prevăzut cu un tub de policlorură de vinil și o clemă pentru reglarea vitezei de curgere și dimensiunii picăturilor de soluție ce trece prin coloană. Pentru separări la temperaturi mai ridicate, coloana este introdusă într-o manta, 2, prin care circulă apă (sau lat lichid) de la un termostat, 3, care asigură temperatura necesară. Dacă pentru separare se utilizează rășină cu granulație foarte fină soluția este trecută prin coloană sub presiunea ce poate fi reglată cu ajutorul coloanei de mercur în vasul tampon, 8, în care se poate introduce inițial aer sub presiune de 0,5-2 atm, cu ajutorul unei pompe. Așa cum s-a menționat deja,separările rapide în cazul lantanoidelor și actinoidelor pe cationiți se realizează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în mod curent la temperaturi în jur de 90°C.Dacă în aceste condiții se folosește și o suprapresiune, aceasta mărește mult solubilitatea aerului în soluția de eluant, și din această cauză, în partea inferioară a coloanei, unde presiunea scade, apropiindu-se de cea atmosferică, se observă o degajare de bule de aer care influențează negativ procesul de separare. Pentru a evita acest inconvenient, surplusul de presiune nu se aplică direct asupra soluției de eluent din rezervorul 6, ci prin intermediul pistonului mobil 4 care se poate deplasa prin alunecare pe verticală dar izolează ermetic soluția de eluant de aerul de deasupra aflat sub presiune mai ridicată. Dacă se lucrează la temperatură mai ridicată, eluantul se degazează în prealabil, prin fierbere. Pistonul mobil împiedică redizolvarea aerului în soluția de eluant și apoi degajarea treptată a acestuia sub formă de bule în straturile inferioare de rășină din coloană.

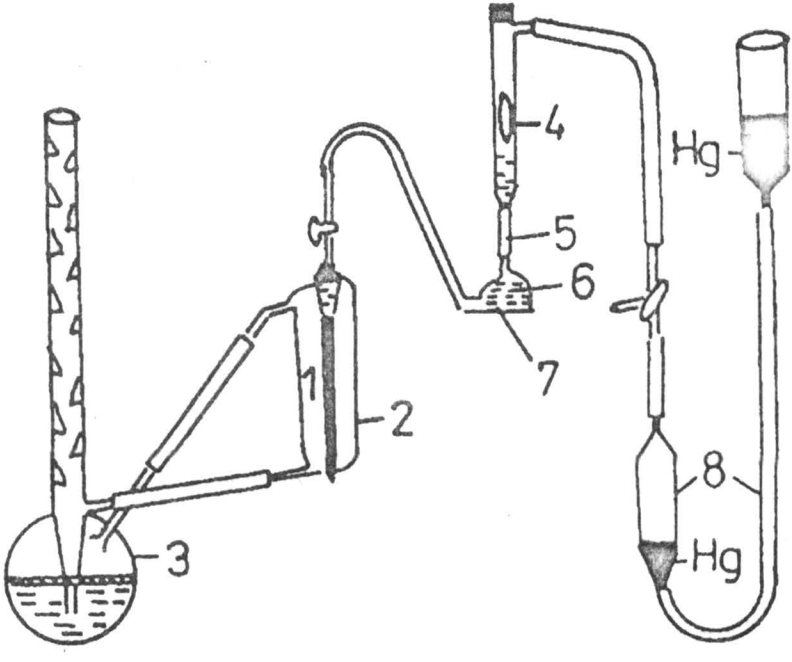


Fig. 4-5. *Instalație pentru separări cromatografice*

Dacă se separă un număr mic de elemente folosind o soluție de eluant de o singură concentrație, este suficient un singur vas rezervor care conține această

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție. Dacă însă se separă amestecuri mai complexe care necesită o variație continuă a concentrației eluantului, atunci se folosesc două vase rezervoare separate prin capilarul 5.

În vasul superior se găsește soluția mai concentrată iar în cel inferior soluția mai diluată. Soluția concentrată trece prin capilarul 5 în vasul inferior determinând creşterea concentrației acesteia, exact cu acelaşi debit cu care soluția din vasul inferior trece în coloana cu ionit.

Volumele celor două vase rezervoare şi concentrațiile celor două soluții se calculează astfel încât să se obțină viteza dorită de variație a concentrației eluantului. În varianta descrisă, concentrația eluantului variază liniar cu timpul dar se poate obține şi o variație exponențială dacă se leagă în serie trei astfel de vase rezervoare conținând fiecare soluție de o altă concentrație. Umplerea vaselor rezervoare cu soluție degazată de eluant trebuie făcută astfel încât să nu rămână nicăieri bule de aer obținându-se în acest fel rezultate perfect reproductibile şi poziții constante ale picurilor corespunzătoare fiecărui element, ceea ce se poate utiliza pentru identificarea acestora.

Dacă ionii supuşi separării au proprietăți care se deosebesc net între ele se recomandă eluția fiecăruia cu eluantul specific, ceea ce simplifică mult analiza şi identificarea fiecărui element din amestec.

În prima etapă a separării, adsorbția amestecului pe coloană, este recomandabil ca aceasta să se facă într-un strat cât mai îngust de ionit din partea superioară a coloanei. În acest scop trebuie folosit un volum cât mai mic posibil de soluție conținând amestecul de separat. Etapa ulterioară, eluția, trebuie făcută, aşa cum am văzut, cu eluenți care să asigure factori de separare cu valori cât mai mari.

Măsurarea radioactivității probelor de eluant culese după trecerea prin coloană se face de regulă cu dispozitive automate de măsurare, prevăzute şi cu înregistratoare şi, eventual, conectate la un calculator care prelucrează datele înregistrate în forma dorită.

4.3 Cromatografia pe hârtie

Cromatografia pe hârtie este o metodă de separare a substanțelor radioactive cu multiple aplicații în radiochimie. Ea poate fi considerată un caz particular al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cromatografiei de repartiție în care o hârtie specială de filtru se utilizează ca suport adsorbant iar apa adsorbită de fibrele de celuloză din hârtie este faza staționară. Faza mobilă este un solvent organic polar, cum ar fi alcooli alifatici și cetone cu mase moleculare relativ mici, eteri, cloroform, tributilfosfat, etc. Uneori se folosesc și amestecuri de doi sau mai mulți astfel de solvenți saturate cu apă sau cu acizi minerali.

4.3.1 Principiul cromatografiei pe hârtie. Mărimi caracteristice

Fibrele de celuloză care intră în alcătuirea hârtiei cromatografice au o afinitate mai mare pentru apă decât pentru solvenții organici. La saturație, celuloza poate adsorbi până la 22% apă. Când solventul (faza mobilă) migrează pe hârtia pe care s-a pipetat o substanță oarecare, aceasta se repartizează între faza fixă (apa adsorbită pe celuloză) și faza mobilă (solventul). Dacă viteza de deplasare a fazei mobile nu este prea mare, atunci între cele două faze se stabilește un echilibru de repartiție și raportul dintre concentrația unui anumit component al amestecului de separat în faza staționară $C_{i(s)}$ și respectiv în cea mobilă $C_{i(sol)}$ rămâne constant și reprezintă coeficientul de distribuție sau de repartiție al componentului respectiv:

$$D_i = \frac{C_{i(s)}}{C_{i(sol)}} \qquad (4.13)$$

Spre deosebire de cromatografia pe coloană cu schimbători de ioni, în cromatografia pa hârtie viteza de deplasare a solventului nu poate fi reglată, aceasta fiind determinată de tensiunea superficială a fazei mobile, vâscozitatea acesteia și natura fazei staționare adică dimensiunile și densitatea porilor și canalelor capilare ale acesteia.

Hârtia are o structură complexă fiind alcătuită în principal din fibre de celuloză străbătute de canale capilare de diferite dimensiuni, orientate în lungul fibrelor și care sunt unite între ele prin alte canale capilare transversale. Solventul care pătrunde în aceste canale, sub acțiunea tensiunii superficiale, va avnsa cu viteză mai mare sau mai mică, funcție de diametrele canalelor respective. Frontul de solvent se deplasează mai repede în canalele de diametru mai mic și mai lent în cele de diametru mai mare. Cu cât este mai eterogenă structura hârtiei și dimensiunile canalelor capilare cu atât sunt mai mari și fluctuațiile în viteza cu care avansează frontul de solvent. Din date experimentale s-a constatat că distanța medie parcursă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de frontul de solvent, L_f, este proporțională cu rădăcina pătrată din timpul de ascensiune capilară prin hârtie:

$$L_f = k\sqrt{t} \tag{4.14}$$

unde k este o constantă la o temperatură dată și este egală cu raportul dintre tensiunea superficială σ și viscozitatea η a solventului. Viteza de deplasare a frontului de solvent va fi:

$$v_f = \frac{dL_f}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma}{\eta} \cdot t^{1/2}\right) = \frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{1}{2\sqrt{t}} = \frac{k'}{L_f} \tag{4.15}$$

Rezultă că viteza de deplasare a frontului de solvent, la un moment dat, este invers proporțională cu distanța parcursă de acesta până în momentul respectiv.

În timpul deplasării solventului pe hârtia cromatografică are loc și o degajare de căldură datorită procesului de umectare a hârtiei, care este asociat cu procesul de evaporare parțială a solventului în care se adsoarbe căldură. Pentru a reduce la minimum efectele acestor procese, se lucrează în spații închise, în atmosferă saturată cu vaporii solventului.

În condiții optime de lucru, în fiecare punct al hârtiei se stabilește un echilibru între fracția de solut reținută de faza staționară și cea antrenată de faza mobilă. Dacă vom admite că în condiții date de lucru, în fiecare punct al hârtiei raportul fazelor este constant, atunci fracțiunea de solut (component al amestecului de separat) antrenată de faza mobilă, adică de solvent, este dată de expresia:

$$f_{sol} = \frac{V_{sol} \cdot X_{sol}}{V_{sol} \cdot X_{sol} + m_s \cdot X_s} \tag{4.16}$$

în care: V_{sol} este volumul fazei mobile;

X_{sol} este concentrația molară a solutului în faza mobilă;

m_s este masa fazei staționare;

X_s este numărul de moli de solut din unitatea de masă de fază staționară.

Această fracțiune este echivalentă cu raportul dintre distanța parcursă de componentul respectiv și distanța parcursă de frontul de solvent, raport notat cu R_f și care este o mărime caracteristică pentru fiecare component din amestecul de separat:

$$R_f = \frac{L_{f(solut)}}{L_{f(solvent)}} = \frac{V_{sol} \cdot X_{sol}}{V_{sol} \cdot X_{sol} + m_s \cdot X_s} \tag{4.17}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Împărțind numărătorul și numitorul ecuației (4.17) cu produsul $V_{sol} \cdot X_{sol}$ și ținând cont de (4.13) se obține:

$$R_f = \frac{1}{1 + D\dfrac{m_s}{V_{sol}}} \tag{4.18}$$

Parametrul R_f este evident o mărime adimensională subunitară care se determină ușor experimental măsurând distanța parcursă pe hârtia cromatografică de spotul componentului respectiv și distanța parcursă pe aceeași cromatogramă de frontul de solvent. Cu ajutorul acestui parametru se poate exprima eficiența separării a doi componenți oarecare din amestec. Se consideră că două substanțe caracterizate de parametrii $R_{f(1)}$ și $R_{f(2)}$ sunt separabile, în condițiile date, dacă:

$$\Delta R_f = \left| R_{f(1)} - R_{f(2)} \right| \geq 0{,}1 \tag{4.19}$$

Un alt parametru ce caracterizează comportarea unui anumit component într-o separare prin cromatografie pe hârtie, este R_M definit prin relația:

$$R_M = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \tag{4.20}$$

Este evident că și acest parametru depinde de coeficientul de distribuție D, prin intermediul lui R_f. Ca și refracția moleculară și parametrul R_M este o proprietate aditivă a substanței respective însumând comportamentele cromatografice ale diferitelor grupări din molecula solutului:

$$R_M = \sum_i (R_M)_i \tag{4.21}$$

Astfel, cunoscând structura moleculară a unei substanțe se poate prevedea cu o oarecare aproximație comportamentul acesteia într-o separare cromatografică pe hârtie. În literatura de specialitate există tabele cu valori ale lui R_M pentru numeroși compuși și anumite grupări caracteristice din moleculele acestora. Rezoluția, R_s, caracterizează de asemenea eficiența separării a două substanțe din amestec. Ea se definește prin relația:

$$R_s = \frac{2|d_2 - d_1|}{(\sigma_1 + \sigma_2)} \tag{4.22}$$

unde $|d_2 - d_1|$ reprezintă distanța dintre centrele celor două zone sau spoturi, corespunzătoare componenților considerați;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

σ_1 şi σ_2 sunt dispersiile (diametrele) celor două spoturi.

Pentru $R_s \geq 1$ separarea este practic totală dar la valori $R_s < 1$ separarea este numai parţială sau nulă.

Valorile parametrilor R_f şi R_M sunt influenţate de o serie de factori dintre care cei mai importanţi sunt:

a) **Caracteristicile hârtiei şi viteza de curgere**. Raportul dintre volumul fazei staţionare şi cel al fazei mobile, deci şi valoarea parametrului R_f (vezi relaţia 4.18) depinde de mărimea canalelor capilare precum şi de puritatea şi gradul de gonflare al hârtiei utilizate. La utilizarea unei hârtii mai dure se obţin valori R_f mai mici iar pe hârtie "rapidă" cu porozitate mărită, aceste valori devin mai mari. Valorile R_f pot fi comparate numai dacă se obţin pe aceeaşi coală de hârtie sau în cel mai rău caz, pe coli provenite din aceeaşi şarjă. Uneori chiar aceeaşi coală poate avea neuniformităţi datorate procesului de spălare şi uscare iar aceste neuniformităţi pot determina mici variaţii ale valorilor R_f.

b) **Temperatura** influenţează destul de mult compoziţia fazei staţionare, coeficientul de distribuţie şi adsorbţia iar prin acestea şi parametrul R_f. Uneori aceste efecte se pot compensa reciproc astfel încât valorile R_f nu variază prea mult cu temperatura, alteori însă această variaţie poate fi importantă. De aceea se lucrează de obicei la temperatură constantă, variaţiile admisibile sunt de cel mult $\pm 1^0 C$.

c) **Cantitatea de substanţă de separat** poate influenţa în mod diferit valorile R_f, putând determina fie creşterea fie scăderea acestora. Când separarea se face prin mecanism de repartiţie, influenţa cantităţii de substanţă este slabă, adesea neglijabilă. Uneori se constată scăderea valorilor R_f cu creşterea cantităţii de substanţă probabil din cauza modificării viscozităţii fazei mobile. Cantităţile de substanţă folosite în mod curent nu trebuie să depăşească 60-80 μg iar în cazul substanţelor radioactive fără purtător această limită este 37 GBq (1 Ci).

d) **Saturarea hârtiei şi a atmosferei cu componentele fazei mobile** influenţează în mare măsură valorile R_f. Un conţinut mare de umiditate în atmosferă duce la creşterea acestora ca şi în cazul lucrului într-o atmosferă insuficient saturată cu vaporii fazei mobile. Nereproductibilitatea valorilor R_f în cazul developării cromatogramelor în camere cu umiditatea atmosferei neechilibrată cu cea a hârtiei, poate fi explicată prin variaţia compoziţiei developantului (fazei mobile) în timpul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

migrării. Componentele mai volatile se evaporă în măsură mai mare decât cele mai puțin volatile, modificându-se astfel compoziția fazei mobile, aceasta ducând evident și la modificarea vitezei de migrare adică a valorilor R_f.

e) **Durata de păstrare a amestecului de dizolvanți** poate determina modificarea compoziției acestuia, de aceea se recomandă să se schimbe amestecul de dizolvanți cu unul proaspăt, înainte de a proceda la o nouă separare (o nouă cromatogramă).

Pentru a obține valori perfect reproductibile este necesară respectarea următoarelor condiții:

- menținerea unei temperaturi constante, de dorit în limitele $\pm 0{,}5^0 C$;

- omogenizarea dizolvantului și maturarea lui;

- verificarea sistemului de dizolvanți prin aplicarea pe cromatogramă a unei substanțe de control (probă martor);

- distanța dintre linia de start și frontul de solvent în poziția finală să fie suficientă pentru a se produce separarea amestecului. Această distanță este de ordinul 10-20 cm

- respectarea unor condiții standard în timpul operațiilor ce se efectuează, în special la aplicarea (spotarea) amestecului de separat, uscarea cromatogramei, etc.

Atunci când substanțele separate trebuie și identificate, de obicei pe aceeași cromatogramă se spotează și substanțele pure presupuse că există în amestec și în final se compară valorile R_f ale componenților separați cu cele ale substanțelor pure introduse ca martori pe aceeași cromatogramă. Coincidența valorilor R_f ale componenților separați din amestec cu cele ale martorilor confirmă existența substanțelor respective în amestecul inițial.

4.3.2 Variante practice de separare a substanțelor radioactive prin cromatografie pe hârtie

După modul de migrare a fazei mobile (developantului) există mai multe procedee practice de realizare a cromatografiei pe hârtie:

a) **Cromatografia descendentă**. Developantul migrează în sensul forței gravitaționale. Dispozitivul necesar unei astfel de separări este prezentat schematic în figura 4-6. El constă dintr-un cilindru de sticlă cu diametrul de 6-8 cm și înălțime de 20-30 cm, închis la un capăt și prevăzut cu dop etanș la capătul superior (1).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etanşeitatea se poate realiza prin rodarea sticlei şi ungere cu unsoare de şlif, prin intermediul unor garnituri de cauciuc sau chiar folosind numai benzi de hârtie umectată.

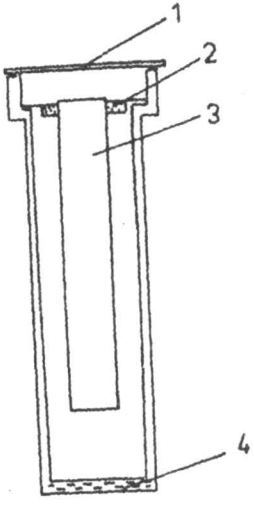


Fig. 4-6 *Dispozitiv experimental pentru cromatografia descendentă*
1 - capac etanş; 2 - tubul cu developant; 3 - banda de hârtie cromatografică; 4 - developant; 5 - linia de start.

În partea superioară a dispozitivului este fixat un vas cu developant (2) de care se fixează banda de hârtie cromatografică (3) astfel încât un capăt al acesteia să intre câţiva milimetri în developant iar restul să atârne liber în cilindrul de sticlă în care există o atmosferă saturată cu vapori ai developantului. Amestecul de separat se pipetează pe "linia de start" la 2-3 cm de capătul hârtiei imersat în developant.

b) **Cromatografia ascendentă**. În acest caz developantul migrează prin canalele capilare ale hârtiei în sens opus forţei gravitaţionale. El se pune pe fundul cilindrului de sticlă ("camerei cromatografice") iar banda de hârtie cromatografică se atârnă chiar de dopul din partea superioară care asigură etanşeitatea camerei. Banda de hârtie se reglează astfel încât capătul său inferior să fie imersat 3-5 milimetri în developant. Linia de start pe care se pipetează amestecul de separat trebuie să fie trasată la circa 2-3 cm de capătul inferior al benzii de hârtie, dar trebuie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

avut grijă ca ea să nu ajungă în lichidul developant, ci să rămână la circa 1,5-2,0 cm deasupra nivelului acestuia (fig. 4-7).

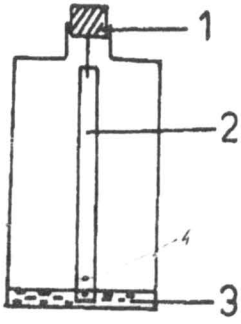


Fig. 4-7 *Dispozitiv experimental pentru cromatografia ascendentă*
1 - dop etanș; 2 - hârtia cromatografică;
3 - developant; 4 - linia de start.

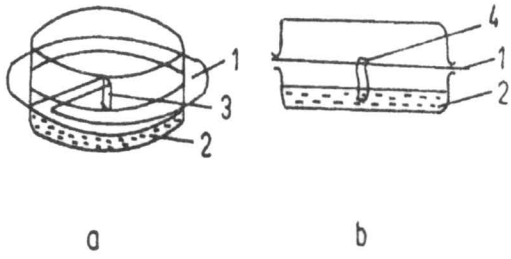


Fig. 4-8 *Dispozitiv pentru cromatografia circulară*

c) **Cromatografia circulară**. Constă în migrarea solventului (developantului) în direcții radiale din centrul unui disc de hârtie cromatografică așezat orizontal (Fig. 4-8). Separarea se execută de obicei pe rondele (discuri) de hârtie cromatografică cu un diametru de 10-25 cm, la care se decupează în centru o "codiță" de 3-4 mm lățime, aceasta se îndoaie în jos, în direcția perpendiculară pe planul rondelei și se introduce în developant. Amestecul de separat se pipetează pe o linie de start circulară de rază 1-2 cm.

d) **Cromatografia bidimensională**. Se utilizează uneori pentru separarea substanțelor cu proprietăți foarte apropiate. Amestecul de separat se pipetează pe linia de start pe o hârtie de formă pătrată, apoi se fac două developări succesive, direcțiile de migrare a developantului fiind perpendiculare între ele, rezultând astfel o separare mai bună a spoturilor (zonelor) corespunzătoare componenților din amestecul inițial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În toate variantele prezentate se pot obține uneori separări nesatisfăcătoare dacă se face o singură developare cu un developant dat. În astfel de cazuri se pot executa două developări succesive folosind amestecuri diferite de solvenți de developare. Înainte de a efectua cea de-a doua developare este necesară însă eliminarea totală a primului developant (uscarea cromatogramei). În aceste cazuri se obține o separare mai bună dacă se folosește altă atmosferă decât aerul și eventual la presiune diferită de cea atmosferică. Se practică uneori și "eluția în gradient de concentrații" în care caz se variază treptat compoziția developantului. Aceasta se poate realiza introducând picătură cu picătură componentul care provoacă schimbarea compoziției developantului iar pe fundul vasului ce conține acest developant se găsește un agitator magnetic care asigură omogenizarea permanentă a amestecului.

În literatura de specialitate sunt descrise și multe alte aspecte particulare ale acestui procedeu de separare în cazuri concrete de separare a diverșilor radionuclizi.

4.3.3 Radiocromatografia pe hârtie

Separarea izotopilor radioactivi prin cromatografie pe hârtie necesită cantități mult mai mici de substanță, de ordinul 10^{-12}-10^{-18} g sau chiar mai puțin, în cazul izotopilor de viață scurtă. În esență, radiocromatografia pe hârtie se deosebește de procedeul clasic numai în faza de localizare a spoturilor rezultate după separare. Aceasta se poate realiza prin procedeul autoradiocromatografiei sau prin detecție discontinuă cu o instalație de detectare-măsurare.

Autoradiocromatografia constă în punerea în contact cât mai intim a cromatogramei uscate cu un film fotografic sau roentgengrafic. După expunere, suficient de îndelungată, placa sau filmul se developează și se urmărește gradul de înnegrire funcție de distanța de la linia de start. Acesta se poate măsura și cantitativ cu ajutorul unui microfotometru. Pozițiile spoturilor respective pe cromatogramă coincid cu zonele de maximă înnegrire a filmului fotografic. Metoda poate fi utilizată pentru orice fel de radionuclizi indiferent de tipul de radiație emisă, cu condiția să aibă activitate suficient de mare pentru a produce un grad de înnegrire a filmului acceptabil în timp de expunere rezonabil. La activități prea mici sunt necesari timpi de expunere mult prea mari și, în consecință, metoda nu este recomandabilă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De exemplu, pentru a detecta prin această metodă o cantitate de iod-131 egală cu 37 Bq (0,001 μCi) este necesar un timp de expunere de 16 ore iar pentru o activitate de $3{,}2 \cdot 10^3$ Bq carbon-14, autoradiografii acceptabile se obțin doar după expuneri de cca 100 ore. În cazul tritiului sunt necesare expuneri și mai lungi. Dacă localizarea spoturilor și deci identificarea calitativă a radionuclizilor se poate face în multe cazuri prin această metodă, determinările cantitative în special la cantități mici, sunt afectate de erori mult prea mari.

Detecția discontinuă presupune explorarea radioactivității benzii de hârtie cromatografică după uscarea cromatogramei pe porțiuni discontinue, prestabilite, de exemplu din 0,5 în 0,5 cm. În acest scop, banda respectivă se taie în fâșii de această lățime, pe direcții paralele cu linia de start și apoi se măsoară activitatea fiecărei benzi cu ajutorul unei instalații de numărare adecvată tipului de radiații emise de radionuclidul respectiv. Ca detectori se folosesc cel mai des sonde de scintilații la care, în principiu, se pote utiliza aceeași instalație de numărare pentru orice tip de radiații, schimbând doar scintilatorul și ecranul de protecție, funcție de tipul radiației ce urmează a fi detectată.

Există în prezent și dispozitive de explorare a radiocromatogramelor cu măsurare discontinuă sau continuă, care nu necesită tăierea benzii de hârtie în fâșii separate. Un astfel de dispozitiv se compune dintr-un detector (sonda de scintilații) situat deasupra unui ecran din aluminiu prevăzut cu o fantă dreptunghiulară cu lățimea de 0,25-0,50 cm și lungimea egală cu diametrul detectorului (cca 1,5-2,5 cm). Banda de hârtie cromatografică așezată pe un suport sub fantă se poate deplasa după fiecare măsurătoare a activității, fie discontinuu fie continuu, deplasare care se face de obicei automat, dar poate fi făcută și manual, în absența unei instalații automatizate. Se obțin astfel diagrame care au pe abscisă distanța de la linia de start pe cromatogramă, iar pe ordonată radioactivitatea măsurată. Forma unor astfel de diagrame este prezentată în figura 4-3 a - pentru deplasare continuă a cromatogramei și b - pentru deplasare discontinuă. În instalațiile moderne, instalația de numărare este cuplată cu un calculator care afișează numeric sau reprezintă grafic automat dependența radioactivității de distanța de la linia de start.

Există în prezent și instalații automate care pot explora radiocromatogramele bidimensionale sau pe cele radiale (circulare) și acestea fiind, de regulă, cuplate cu un calculator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

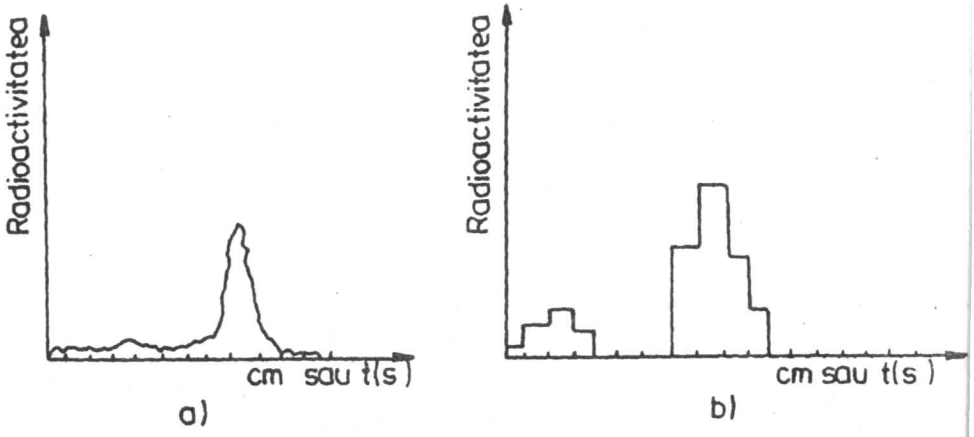


Fig. 4-9 *Radiocromatograme*

a - măsurarea radioactivității prin deplasarea continuă a benzii

b - măsurarea radioactivității prin deplasarea discontinuă a benzii cromatografice

4.4 Cromatografia în strat subțire

Cromatografia în strat subțire se bazează pe același principiu ca și cromatografia pe hârtie și se realizează practic aproximativ în același mod. Separarea componenților unui amestec se realizează prin migrarea developantului într-un strat fin de suport adsorbant, cu grosime aproximativă 0,1-0,5 mm, aplicat pe o placă de sticlă sau pe un film polimeric. Ca material suport se poate folosi oxid de aluminiu, cărbune activ, silicagel, schimbători de ioni anorganici, rășini organice sintetice, etc. Alegerea suportului adsorbant depinde de natura substanțelor care urmează să fie separate și de mecanismul procesului de separare.

În comparație cu cromatografia pe hârtie, separarea prin cromatografie în strat subțire este de regulă mult mai rapidă.

Și în această metodă amestecul de separat se pipetează (se spotează) cantitativ, cu ajutorul unei micropipete, pe linia de start marcată pe suportul adsorbant. Capătul plăcii unde s-a depus amestecul de separat se introduce în developant astfel încât linia de start să rămână la 1-2 cm deasupra nivelului lichidului developant. Se lasă un timp de developare în care componenții din amestec sunt antrenați de developant odată cu migrarea acestuia, dar cu viteze diferite care duc la separarea spoturilor. La sfârșitul developării, pozițiile spoturilor se pot identifica

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chimic sau radiochimic determinându-se astfel R_f-urile corespunzătoare. Pentru determinări cantitative, spoturile respective se scot de pe placă împreună cu suportul adsorbant şi apoi se măsoară radioactivitatea fiecăruia separat, cu o instalaţie de măsurare adecvată tipului de radiaţie emisă de radionuclidul respectiv.

Reproductibilitatea rezultatelor depinde în mare măsură de aceiaşi factori care influenţează şi separarea prin cromatografie pe hârtie. Printre aceştia menţionăm: uniformitatea stratului de suport adsorbant atât din punct de vedere al compoziţiei cât şi ca grosime, saturarea atmosferei cu vaporii sistemului developant, temperatura de lucru care trebuie să rămână constantă, cantitatea de substanţe supuse separării care nu trebuie să depăşească câteva micrograme, etc.

Cromatografia în strat subţire este mai puţin utilizată în radiochimie decât cromatografia pe hârtie dar totuşi, la separarea unor compuşi organici marcaţi cu C-14 sau cu tritiu, din amestecuri cu alţi compuşi organici, este preferată variantei pe hârtie, în special datorită vitezei de separare substanţial sporite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 5

ELECTROCHIMIA ELEMENTELOR RADIOACTIVE

5.1 Particularități ale electrochimiei elementelor radioactive

Comportarea elementelor radioactive în procesele electrochimice prezintă unele particularități determinate de diferite cauze. Una dintre acestea o constituie acțiunea radiațiilor emise de elementul radioactiv care provoacă o serie de efecte de radioliză (ionizări, procese de oxido-reducere, etc.) perturbând astfel desfășurarea normală a procesului electrochimic. Așa de exemplu, în cazul multor elemente radioactive nu poate fi măsurat direct potențialul de electrod. Încercările de a determina potențialul de electrod Po/Po^{4+}, al poloniului nu au dus la rezultate acceptabile deoarece valorile măsurate nu sunt stabile și reproductibile, în special din cauza oxidării poloniului sub acțiunea propriilor radiații alfa.

O altă cauză este concentrația extrem de mică a ionilor radioactivi în soluție care uneori este de ordinul 10^{-12}-10^{-16} mol/L sau chiar mai mică. La asemenea diluții, elementul radioactiv poate reacționa practic total cu solventul sau cu impurități prezente în sistem, formând diverși produși de hidroliză sub formă de radiocoloizi, sau combinații complexe. Un rol important revine în acest caz fenomenelor superficiale, în special adsorbției elementelor radioactive pe particule de impurități formând astfel pseudoradiocoloizi. Poate avea loc și adsorbția ionilor radioactivi pe pereții vaselor sau pe alte suprafețe care vin în contact nemijlocit cu soluția radioactivă. Fiecare dintre aceste fenomene poate masca sau modifica în mare măsură desfășurarea normală a procesului electrochimic. Din această cauză, atunci când se folosesc metode electrochimice pentru studiul sau separarea elementelor radioactive trebuie eliminate condițiile ce favorizează formarea de radiocoloizi sau procesele de adsorbție și trebuie avută în vedere și posibilitatea modificării naturii ionului radioactiv, a sarcinii sale reale în soluție, în funcție de compoziția soluției, de concentrația acesteia. Măsurarea directă a potențialelor de electrod la concentrații ale ionilor în soluție mai mici de 10^{-6} mol/L în marea majoritate a cazurilor este imposibilă. Potențialul la interfața metal/soluție în astfel de sisteme ultradiluate nu va

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fi determinat atât de concentrația ionilor elementului radioactiv în soluție cât de alți componenți ai sistemului, față de care electrodul nu este chiar inert (ioni ai solventului, oxigen dizolvat, etc.) În majoritatea cazurilor concentrațiile active ale acestora depășesc cu mai multe ordine de mărime concentrația ionilor elementului radioactiv.

Din aceeași cauză, potențialele de electrodepunere ale elementelor radioactive din soluții ultradiluate nu pot fi determinate din curbele obișnuite de polarizare, adică din dependența densității de curent de tensiunea aplicată. Valorile măsurate ale intensității (sau densității) curentului în astfel de sisteme sunt determinate de viteza globală a mai multor procese ce au loc la interfața electrod-soluție și nu pot da seama de viteza de descărcare a ionilor elementului radioactiv.

O ultimă particularitate pe care o scoatem în evidență o reprezintă faptul că în astfel de sisteme ultradiluate adesea concentrația elementului radioactiv nu este suficientă pentru a putea forma pe suprafața electrodului un strat monoatomic. În această situație se pune evident problema dacă în asemenea cazuri mai este aplicabilă ecuația lui Nernst și în ce măsură potențialul măsurat depinde de natura electrodului și de forma suprafeței acestuia. În paragraful următor vom aborda mai în detaliu aceste probleme.

5.2 Valabilitatea ecuației lui Nernst în sisteme ultradiluate

Ecuația Nernst stabilește dependența dintre potențialul de echilibru al unui electrod și activitatea termodinamică a ionilor din soluția în echilibru cu electrodul:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{(s)}} \qquad (5.1)$$

în care: φ - potențialul de echilibru la interfața Me/Me^{n+};

n - sarcina pozitivă a ionilor metalici din soluție;

$a_{Me^{n+}}$ - activitatea termodinamică a ionilor în soluție;

$a_{(s)}$ - activitatea termodinamică a elementului radioactiv depus pe electrod;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

φ_0 - potențialul normal de electrod egal cu potențialul de echilibru la interfața Me/Me^{n+} când activitatea termodinamică a ionilor în soluție este egală cu unitatea ($a_{Me^{n+}}=1$);

R - constanta universală a gazelor perfecte;

T - temperatura absolută;

F - constanta lui Faraday.

În electrochimie verificarea experimentală a acestor ecuații se face în mod obișnuit prin măsurarea directă a potențialelor electrodului în soluții cu diferite concentrații ale ionilor în raport cu care electrodul este reversibil. Din acest punct de vedere este de așteptat ca această ecuație să nu fie aplicabilă în domeniul ultramicroconcentrațiilor în care se situează de obicei concentrația unui element radioactiv în soluție, deoarece în astfel de cazuri, potențialul măsurat nu este determinat numai de ionii elementului radioactiv ci, așa cum am menționat în paragraful precedent și de alți componenți ai sistemului ale căror concentrții pot depăși cu mai multe ordine de mărime pe cea a ionilor radioactivi. Din această cauză, în radiochimie prin "valabilitatea ecuației lui Nernst" se înțelege măsura în care ea exprimă dependența **"potențialului critic de electrodepunere"** a elementului radioactiv de concentrația acestuia în soluție. Dacă ecuația este aplicabilă, atunci potențialul critic de electrodepunere trebuie să coincidă cu valoarea potențialului normal al aceluiași element, neradioactiv, măsurat în soluții de concentrații macroscopice, obișnuite. Această problemă suscită și în prezent numeroase discuții și controverse.

Pe de o parte, potențialul critic de electrodepunere al elementului respectiv trebuie considerat ca potențialul electrodului reversibil în raport cu acest element. Polarizarea unui astfel de electrod poate fi neglijată deoarece acea fracțiune din ea care s-ar datora descărcării ionilor sau ionizării elementului radioactiv propriu-zis, este neglijabil de mică iar influența polarizării cauzate de alte procese ce au loc la electrod, este în întregime eliminată prin însăși metodica de măsurare a potențialelor critice de electrodepunere (vezi paragraful 5.4) când se măsoară direct viteza de depunere doar a ionilor radioactivi. Din acest punct de vedere ecuația lui Nernst ar trebui să fie aplicabilă și în cazul elementelor radioactive în ultramicroconcentrații.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe de altă parte, dacă avem în vedere valorile extrem de mici ale concentrațiilor ionilor radioactivi aplicabilitatea ecuației Nernst necesită unele aproximări. Prima dintre acestea constă în înlocuirea activității termodinamice a ionilor radioactivi din soluție prin concentrația acestora estimată pe baza radioactivității soluției. Această aproximare n-ar trebui să introducă erori cât de cât semnificative cu condiția ca tăria ionică a soluției să fie suficient de mică și în soluție să nu existe alți izotopi neradioactivi sau de viață lungă ai aceluiași element căruia îi aparțin ionii radioactivi.

A doua aproximație constă în considerarea activității elementului radioactiv depus pe suprafața electrodului (confecționat din alt element chimic) ca fiind egală cu unitatea ca și în cazul măsurătorilor în soluții de concentrații macroscopice, când suprafața electrodului este complet acoperită cu strat de substanță depusă din soluție. Dar în cazul elementelor radioactive în ultramicroconcentrații suprafața electrodului nu poate fi în întregime acoperită cu metal radioactiv depus din soluție și din această cauză activitatea acestuia nu este constantă și nu poate fi considerată egală cu unitatea.

Dacă ecuația Nernst este aplicabilă atunci $a_{(s)}$ din (5.1) trebuie să fie constantă și se pot alege condițiile standard astfel încât $a_{(s)} = 1$, adică forma ecuației se simplifică, devenind:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \qquad (5.2)$$

Numeroase experiențe făcute cu scopul de a verifica această ecuație, în forma (5.2), au dus la rezultate contradictorii. Astfel, Haissinsky stabilește că *electrodepunerea izotopului de bismut, RaE, verifică ecuația (5.2) până la* concentrații de ordinul 10^{-16} mol/L. De asemenea, ecuația este valabilă și în cazul depunerilor de protactiniu până la concentrații de 10^{-11} mol/L sau de poloniu până la 10^{-14} mol/L. În același timp însă la electrodepunerea ^{110}Ag și ^{65}Zn, precum și a altor izotopi radioactivi, se constată abateri de la această ecuație chiar la concentrații de 10^{-4}-10^{-5} mol/L.

Ecuația (5.2) este verificată atunci când elementul care se depune pe electrod nu formează soluții solide sau alți compuși chimici cu materialul electrodului iar depunerile se fac sub formă de agregate compacte care constituie microelectrozi ce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

au proprietăți identice cu cele ale electrodului care ar fi complet acoperit cu strat compact de metal depus din soluție.

În unele cazuri abaterile de la ecuația (5.2) se datoresc erorilor în determinarea potențialelor critice de electrodepunere din soluții ultradiluate, precum și erorilor în calcularea concentrației elementului radioactiv din valoarea radioactivității sale sau neluării în considerare a posibilității de a se forma radiocoloizi atât ca urmare a unor procese de hidroliză cât și a adsorbției ionilor radioactivi pe unele impurități, etc. Toți acești factori, precum și cei care fac ca activitatea $a_{(t)}$ să nu fie constantă, pot fi luați în considerare dacă ecuația Nernst se scrie într-o formă modificată, propusă de Haissinsky:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Delta a}{a_0 - \Delta a} \qquad (5.3)$$

în care: a_0 - este activitatea termodinamică inițială a ionilor în soluție;

Δa - scăderea activității termodinamice a ionilor radioactivi din aoluție ca urmare a depunerii lor pe electrod;

a_0-Δa - este activitatea termodinamică a ionilor radioactivi în soluție la un moment dat de timp.

Din această ecuație rezultă că:

1. Nu există un potențial critic de electrodepunere ca atare. Pentru fiecare valoare a potențialului se stabilește un echilibru între ionii radioactivi din soluție și atomii depuși pe suprafața electrodului.

2. Fiecărei valori a potențialului îi corespunde o anumită cantitate limitată de element care se depune pe electrod.

3. Potențialul $\varphi_{1/2}$ la care se depune jumătate din cantitatea de ioni radioactivi existenți inițial în soluție, este independent de concentrația inițială a acestor ioni în soluție.

Ecuația (5.3) se verifică în practică cu o oarecare aproximație dar ea nu este totuși riguroasă. Astfel, dacă se reprezintă grafic $\ln \frac{\Delta a}{a_0 - \Delta a}$ funcție de potențialul aplicat, rezultă o dreaptă, ceea ce se verifică în numeroase cazuri din punct de vedere calitativ, dar panta acestei drepte trebuie să fie $tg\alpha = \frac{nF}{RT}$ de unde se poate calcula sarcina electrică n a ionilor în soluție. Aceasta însă adesea nu corespunde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

realității. Astfel, din studiul electrodepunerii poloniului, de exemplu, s-a găsit pe această cale, o valoare $n \cong 0,37$ ceea ce nu este nici măcar cu aproximație egală cu nici una din stările de oxidare cunoscute ale poloniului în soluții apoase.

De asemenea, în anumite cazuri se constată că valoarea $\varphi_{1/2}$ depinde de concentrația ionilor în soluție și uneori și de natura materialului din care este confecționat electrodul. După Haissinsky, astfel de abateri de la ecuația propusă de el s-ar datora complexității deosebite a proceselor de electrodepunere. Acestea ar implica deshidratarea ionilor în care se absoarbe o anumită cantitate de energie, neutralizarea la electrod, fixarea atomilor pe suprafața electrodului prin procese de adsorbție implicând o energie de adsorbție dacă ionii se depun pe alt material, diferit din punct de vedere chimic, sau o energie de sublimare dacă depunerea se face pe electrod din același metal ca și ionii ce se depun din soluție și, în consecință, depunerea înseamnă incorporarea atomilor respectivi în rețeaua cristalină a electrodului.

Deshidratarea ionilor și descărcarea lor la electrod sunt procese care depind de natura ionilor dar trebuie să fie independente de materialul din care este făcut electrodul. Fixarea atomilor radioactivi pe suprafața electrodului, dimpotrivă, depinde nu numai de natura materialului ci și de caracteristicile suprafeței acestuia.

Desfășurarea procesului de electrodepunere pe electrod depinde de raportul dintre energia de adsorbție, E_{ads}, a ionilor radioactivi pe suprafața electrodului și energia incorporării lor în rețeaua cristalină a electrodului, E_{ret}. Sunt posibile următoarele trei cazuri:

1. $E_{ads} = E_{ret}$. În acest caz ecuația lui Nernst trebuie să fie aplicabilă. Primele depuneri au loc pe centrele cele mai active ale suprafeței electrodului și continuă până la realizarea echilibrului, urmând ecuația Nernst.

Odată cu creșterea potențialului negativ al catodului începe depunerea pe centrele mai puțin active, depunere ce are loc cu viteză mai mare, deoarece numărul acestor centre este și el mai mare. Când potențialul atinge valori la care orice ion care vine în contact cu suprafața se și descarcă, electrodepunerea începe să depindă numai de viteza de difuzie a ionilor spre suprafața electrodului și să fie independentă de potențialul electrodului. Rezultă astfel o curbă a dependenței

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vitezei de electrodepunere de potențialul electrodului, având forma ilustrată în figura 5-1.

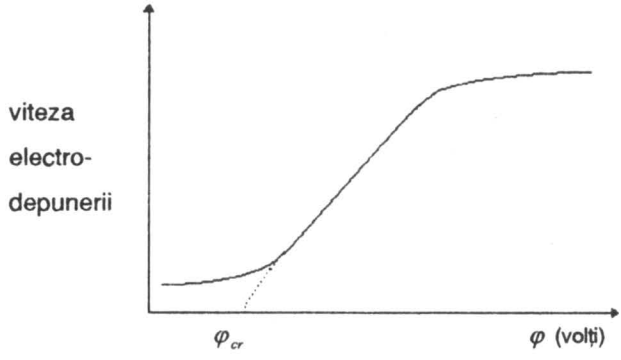


Fig. 5-1 *Curba electrodepunerii unui element radioactiv*

Descărcarea ionilor pe electrod şi depunerea lor pe centrii activi ai suprafeței acestuia va depinde numai de potențialul la care aceştia se neutralizează. Ca urmare, potențialul critic de elctrodepunere va fi determinat şi el de potențialul de neutralizare şi va fi independent de natura şi proprietățile electrodului. Astfel, ecuația Nernst trebuie să fie valabilă pentru a exprima dependența dintre potențialul critic de electrodepunere şi concentrația ionilor din soluție, ceea ce se confirmă experimental în marea majoritate a cazurilor.

La o valoare dată a potențialului, depunerea are loc până la saturare. Cu creşterea potențialului creşte şi numărul centrilor de pe suprafața electrodului pe care se poate realiza depunerea şi din nou procesul continuă până la realizarea echilibrului şi aşa mai departe. Când potențialul atinge o astfel de valoare încât depunerea devine posibilă în orice punct de pe suprafața electrodului, viteza de electrodepunere încetează să mai depindă de creşterea potențialului, ea fiind acum controlată numai de procesul de difuzie în soluție.

2. $E_{ads} > E_{rct}$. În acest caz, pentru ca ionii să se depună din soluție pe electrod este necesar un potențial al electrodului mai mic decât cel rezultat din ecuația Nernst. Depunerea elementelor radioactive pe electrod de platină are loc în astfel de condiții.

3. $E_{ads} < E_{rct}$. În astfel de condiții, pentru ca depunerea ionilor radioactivi din soluție pe electrod să aibă loc, este necesar un un potențial mai mare decât cel

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prevăzut de ecuația Nernst. Acest caz se întâlnește la electrodepunerea elementelor radioactive pe electrozi de tantal și de wolfram.

În cazul în care electrodul prezintă o suprafață omogenă ideală curba de electrodepunere de tipul celei din fig. 5-1 ar trebui să aibă o ascensiune practic verticală odată ce potențialul electrodului atinge valoarea φ_{cr}. Un exemplu de acest gen îl constituie electrodepunerea bismutului (RaE) pe electrod de mercur.

Într-adevăr, în acest caz la realizarea potențialului critic de electrodepunere, viteza electrodepunerii crește foarte brusc, curba fiind aproape verticală. În majoritatea cazurilor însă curba este înclinată iar panta ei depinde de gradul de neomogenitate a suprafeței electrodului, de natura metalului și de modul de prelucrare a acestuia.

O altă variantă de adaptare a ecuației Nernst la sistemele ultradiluate o constituie cea propusă de Rogers și Staney:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c \cdot \gamma}{f \cdot \Delta S} \qquad (5.4)$$

în care: c - este concentrația ionilor elementului radioactiv în soluție;

γ - coeficientul de activitate termodinamică a ionilor în soluție;

ΔS - fracțiunea din suprafața electrodului acoperită de atomii radioactivi depuși;

f - coeficientul de activitate termodinamică a atomilor depuși pe electrod.

Dacă se presupune că elementul radioactiv se depune inițial sub forma unui strat monoatomic, aria suprafeței acoperite este egală cu aria suprafeței electrodului și că atomii depuși nu interacționează chimic cu electrodul având loc doar un transfer de electroni, atunci:

$$f \cdot \Delta S = \frac{N\sigma \cdot f}{S} = \frac{(c_0 - c)VN_A\sigma \cdot f}{S} \qquad (5.5)$$

unde N - este numărul de atomi depuși pe electrod, la echilibru;

σ - aria ocupată de un atom depus;

S - aria suprafeței electrodului;

c_0 - concentrația inițială a ionilor radioactivi în soluție;

c - concentrația ionilor radioactivi în soluție la momentul respectiv;

V - volumul soluției;

N_A - numărul lui Avogadro.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducând expresia (5.5) în (5.4) rezultă:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c}{c_0 - c} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{S\gamma}{VN_A\sigma \cdot f} \tag{5.6}$$

La o valoare a potențialului electrodului egală cu $\varphi_{1/2}$ avem $c = \frac{c_0}{2}$ sau $2c = c_0$ care se mai scrie: $c = c_0 - c$ și cel de-al doilea termen din ecuația (5.6) se anulează deoarece expresia de sub logaritm devine egală cu unitatea. Rezultă:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{S \cdot \gamma}{V \cdot N_A \cdot \sigma \cdot f} \tag{5.7}$$

Introducând acum această expresie în ecuația (5.6) obținem:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c}{c_0 - c} \tag{5.8}$$

În conformitate cu această ecuație, la $c = c_0 - c$, $\varphi = \varphi_{1/2}$ adică abscisa $\varphi = \varphi_{1/2}$ trebuie să fie punctul de intersecție al tuturor dreptelor rezultate din reprezentarea grafică a potențialului φ funcție de $\ln\frac{c}{c_0 - c}$. Acesta trebuie să fie independent de concentrația inițială a ionilor radioactivi în soluție, c_0. Verificarea experimentală a acestei concluzii a demonstrat că nu în toate cazurile lucrurile stau așa. Neconcordanțele se datoresc influenței pe care o exercită natura suprafeței electrodului pe care se face electrodepunerea. Atunci când $E_{ads} \neq E_{rel}$, în ecuația (5.6) trebuie introdus un termen suplimentar, φ', care să dea seama de interacțiunea dintre atomii radioactivi depuși și materialul din care este confecționat electrodul: $\varphi' = E_{ads} - E_{rel}$. În acest caz, ecuația (5.6) devine:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c}{c_0 - c} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{S\gamma}{VN_A\sigma \cdot f_{std}} + \varphi' \tag{5.9}$$

în care f_{std} reprezintă coeficientul de activitate termodinamică al atomilor radioactivi depuși pe electrod pentru care starea standard este cea mai stabilă specie chimică sau aliaj pe care o pot forma acești atomi cu materialul electrodului.

La $\varphi' > 0$ se constată o deplasare a potențialului spre valori mai pozitive, pe când la $\varphi' < 0$ deplasarea potențialului are loc în sens invers, spre valori mai negative, justificându-se astfel abaterile de la legea lui Nernst.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru cazul când suprafața electrodului este numai parțial acoperită cu atomii radioactivi depuși din soluție, s-a propus și următoarea formă a ecuației Nernst:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c\cdot\gamma}{a} \tag{5.10}$$

în care φ este potențialul de electrod la echilibru;

$a = a_\infty(1-e^{-KQ})$ unde a_∞ reprezintă activitatea termodinamică a macrocantităților de element radioactiv depuse pe electrod;

K reprezintă un coeficient numeric;

$Q = \frac{zFSDc\tau}{\delta}$ exprimă cantitatea de element radioactiv depusă pe electrod prin intermediul sarcinii electrice a ionilor care s-au descărcat la electrod;

D - coeficientul de difuzie al ionilor radioactivi din soluție;

δ - grosimea stratului de difuzie;

c - concentrația ionilor radioactivi în soluție;

τ - timpul în care a avut loc electrodepunerea.

Pentru valori $KQ << 1$, adică în cazul acoperirii doar parțiale a suprafeței electrodului cu atomii radioactivi depuși, exponențiala e^{-KQ} se poate descompune în serie și reținând doar primii doi termeni ai descompunerii, rezultă:

$$a = a_\infty[1-(1-KQ)] = a_\infty\cdot K\cdot Q \tag{5.11}$$

Introducând această expresie în (5.10) avem:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c\cdot\gamma}{a_\infty\cdot K\cdot Q} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c\cdot\gamma}{a_\infty\cdot K\cdot\frac{zFSDc\tau}{\delta}}$$

sau $$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\delta\cdot\gamma}{a_\infty\cdot K\cdot zFSD} - \frac{RT}{nF}\ln\tau \tag{5.12}$$

care se mai poate scrie:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma\cdot K'}{a_\infty\cdot K} - \frac{RT}{nF}\ln\tau \tag{5.13}$$

în care prin K' s-a notat raportul $\frac{\delta}{zFSD}$ care în niște condiții date ale electrodepunerii este o constantă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuația (5.13) arată că la valori mici ale lui Q, adică la cantități mici de element radioactiv depus pe electrod potențialul de echilibru este funcție de durata depunerii și este independent de concentrația ionilor radioactivi în soluție, ceea ce, evident, nu este în acord cu ecuația lui Nernst. Aceste concluzii teoretice justifică rezultatele contradictorii ce se obțin experimental la verificarea ecuației Nernst în domeniul ultramicroconcentrațiilor de elemente radioactive.

5.3 Cinetica electrodepunerii elementelor radioactive din soluții ultradiluate

O particularitate a studiilor cinetice în radiochimie o constituie faptul că datele experimentale obținute la diverse intervale de timp trebuie recalculate ținând cont și de dezintegrarea spontană a radionuclidului respectiv în intervalul de timp avut în vedere. Numai dacă perioada de înjumătățire a radionuclidului este atât de mare încât, comparativ cu ea, intervalul de timp avut în vedere este neglijabil de mic, asemenea corecții nu sunt practic necesare.

Primele studii cinetice ale proceselor de electrodepunere (sau electrodizolvare) a elementelor radioactive au fost făcute încă de F. Joliot-Curie cu scopul de a verifica valabilitatea ecuației Nernst în cazul soluțiilor ultradiluate. El a dedus o ecuație care definește viteza procesului de electrodepunere (sau electrodizolvare) a unui element radioactiv la o valoare dată a potențialului electrodului. Această ecuație cinetică este de forma:

$$\frac{dn}{dt} = a(kn_0 - n) \qquad (5.14)$$

în care $\frac{dn}{dt}$ - este viteza electrodepunerii sau electrodizolvării elementului radioactiv;

n - numărul de atomi ai elementului radioactiv depuși (dizolvați) la momentul de timp t;

n_0 - numărul inițial de atomi radioactivi din soluție când procesul este o electrodepunere sau numărul inițial de atomi radioactivi depuși pe electrod, când procesul este o electrodizolvare;

k - raportul dintre numărul maxim de atomi radioactivi capabili să se depună (sau să se dizolve) la valoarea dată a potențialului și numărul lor inițial în soluție (sau pe electrod);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a - o constantă pentru o experiență în niște condiții date, care reflectă probabilitatea descărcării ionilor radioactivi pe electrod sau a dizolvării elementului radioactiv; valoarea sa depinde însă de condițiile experimentale.

Dependența de timp a cantității de element radioactiv depus pe electrod, la o valoare dată a potențialului electrodului este reprezentată în figura 5-2, pentru cazul electrodepunerii poloniului.

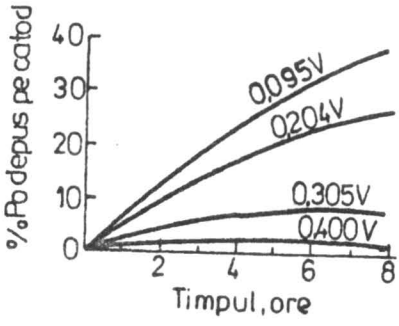


Fig. 5-2. *Viteza electrodepunerii catodice a poloniului (numărul de curbe reprezintă numărul de valori ale potențialului aplicat în raport cu electrodul standard de calomel)*

Curbe cinetice de acest tip au fost obținute și în cazul elctrodepunerii bismutului, protactiniului, zincului, etc. În condițiile în care în timpul electrodepunerii concentrația ionilor radioactivi în soluție nu rămâne constantă, pentru orice valoare a acestei concentrații procesul de electrodepunere din soluții ultradiluate urmează o lege cinetică de tipul (5.14).

Pe baza acestor studii cinetice s-a stabilit că în astfel de condiții viteza electrodepunerii depinde de cantitatea de element radioactiv depus pe electrod, adică de gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu atomi ai elementului radioactiv. S-a constatat însă că dacă experiența este efctuată în astfel de condiții încât să se mențină constantă concentrația ionilor radioactivi în soluție, atunci viteza electrodepunerii pe electrod nu mai depinde de cantitatea depusă, adică de gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu atomi ai elementului radioactiv, ci depinde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

doar de concentrația ionilor acestui element în soluție, ca și în cazul electrodepunerilor din soluții de concentrații obișnuite, macroscopice.

5.4. Potențiale critice de electrodepunere ale elementelor radioactive

După cum s-a menționat deja în paragraful 5.1, determinarea experimentală a potențialelor de electrodepunere ale elementelor radioactive din soluții ultradiluate nu se poate face pe calea clasică, adică prin măsurarea intensității curentului (sau densității de curent) funcție de potențialul aplicat. G. Hevesy și F. Paneth au propus o altă variantă pentru determinarea acestor potențiale de electrodepunere în care în locul intensității curentului sau densității de curent, se măsoară viteza de depunere a elementului radioactiv din soluția ultradiluată, viteză proporțională cu creșterea radioactivității electrodului.

Se numește **potențial critic de electrodepunere**, φ_{cr}, al unui element radioactiv, potențialul de electrod măsurat în raport cu un electrod de referință, la care viteza de depunere pe electrod a acestui element dintr-o soluție foarte diluată, exprimată prin creșterea radioactivității electrodului, se mărește brusc.

5.4.1 Determinarea experimentală a potențialului critic de electrodepunere

Schema unei instalații pentru măsurarea potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive e prezentată în figura 5-3. Aceasta nu se deosebește în principiu de o instalație obișnuită pentru determinarea potențialelor de electrodepunere dar, în loc să se măsoare densitatea de curent se măsoară direct viteza electrodepunerii elementului radioactiv pe electrod.

Se determină practic cantitatea de element radioactiv depus pe electrod într-un anumit interval de timp la o valoare dată a potențialului aplicat electrodului, se calculează apoi viteza de depunere exprimată prin cantitatea depusă în unitatea de timp iar în final se reprezintă grafic viteza de depunere funcție de potențial. Curbele astfel obținute sunt foarte asemănătoare cu cele care exprimă densitatea de curent funcție de tensiunea aplicată și au forma prezentată în figura 5-1. Prelungind porțiunea liniară a curbei până la intersecția sa în abscisa (axa potențialului) se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stabilește valoarea potențialului în punctul de intersecție, valoare care se consideră egală cu potențialul critic de electrodepunere al elementului radioactiv respectiv.

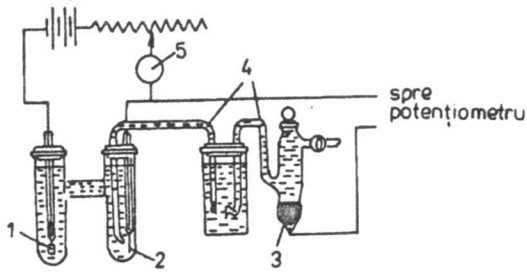


Fig. 5-3. *Schema unei instalații de măsurare a potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive din soluții ultradiluate.*
1 - anod; 2 - catod; 3 - electrod de referință; 4 - soluție saturată de KCl; 5 - galvanometru.

Precizia determinărilor a fost sensibil mărită iar timpul necesar unei determinări a fost mult redus prin utilizarea unui dispozitiv propus de F. Joliot Curie a cărui schemă este prezentată în figura 5-4.

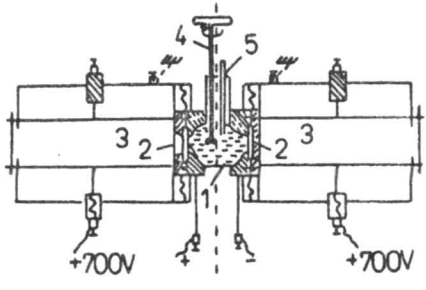


Fig. 5-4. *Dispozitivul Joliot-Curie pentru determinarea potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive din soluții ultradiluate*
1 - celulă de sticlă; 2 - foiță metalică (din aur); 3 - cameră de ionizare; 4 - agitator; 5 - punte electrolitică.

Celula de sticlă (1) are două ferestre laterale ermetic închise cu foițe subțiri din aur (2). Fiecare foiță are rolul de electrod: pe unul din ei se depune elementul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

radioactiv studiat, iar grosimea foiței trebuie să fie suficient de mică pentru a nu atenua prea mult radiația emisă de elementul radioactiv depus pe ea. Pe cealaltă parte a fiecărei foițe se fixează câte o cameră de ionizare (3) sau un alt detector de radiații (de exemplu câte o sondă de scintilații). În celula din sticlă se introduce agitatorul (4) și puntea electrolitică (5) care permite măsurarea potențialului foiței în raport cu un electrod de referință. Întreaga instalație, inclusiv dispozitivele de detecție a radiației, este introdusă într-un bloc de plexiglas și ea permite măsurarea atât a potențialului electrodului cât și a radioactivității electrodului fără a întrerupe procesul de electrodepunere.

Folosind un astfel de dispozitiv au fost determinate potențialele critice de electrodepunere ale multor elemente radioactive (Po, Bi, Pb, Ra, Pa, etc.). Precizia măsurătorilor nu este foarte ridicată, erorile de măsură fiind de ordinul $\pm 0{,}02$ volți. Aceasta se explică, pe de o parte, prin imprecizia extrapolării grafice a porțiunii liniare a curbei, iar pe de altă parte, prin stabilitatea insuficientă a potențialelor aplicate din cauza polarizării ireversibile a anodului.

Rezultate mult mai precise se pot obține folosind așa numita metodă a **"potențialelor conjugate"** sau a **"electrolizei interne"**, metodă care elimină ambele surse de erori ale metodei Hevesy-Paneth. Esența acestei metode constă în faptul că potențialul aplicat electrodului nu provine de la o sursă exterioară de curent ci este creat de așa numitul "electrod conjugat". Acesta este format dintr-un metal inert, de obicei platină, cufundat într-o soluție ce conține un sistem redox, de exemplu $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$. Acesta asigură un potențial foarte stabil în timp. Electrodul conjugat împreună cu cel studiat constituie un circuit închis, adică o pilă a cărei tensiune electromotoare este determinată de sistemul redox ales pentru electrodul conjugat. Schema unei astfel de pile este redată în figura 5-5.

Stabilitatea în timp a potențialului permite obținerea unor rezultate mult mai precise în determinarea potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive.

Un alt avantaj al metodei constă în posibilitatea determinării cu mai multă exactitate a potențialului critic de electrodepunere din curba dependenței vitezei de electrodepunere funcție de potențial. În acest scop se aleg drept electrod conjugat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

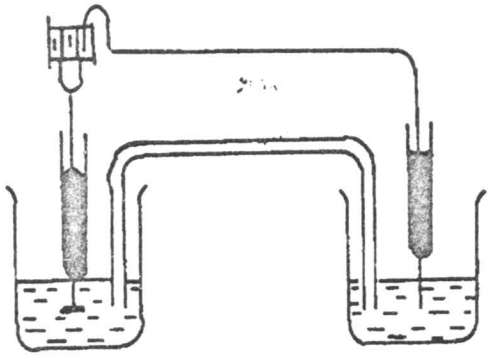


Fig. 5-5. *Celulă pentru "electroliză internă"*

sisteme redox cu potențiale, atât mai negative cât și mai pozitive decât cel al elementului radioactiv studiat, curba obținută având două ramuri: una corespunzătoare procesului de electrodepunere iar cealaltă procesului invers, de dizolvare anodică a elementului radioactiv. Această curbă intersectează axa potențialului în punctul ce corespunde potențialului critic de electrodepunere / dizolvare anodică a elementului studiat. Ca exemplu, în figura 5-6 este reprezentată o astfel de curbă obținută în cazul electrodepunerii / dizolvării anodice a poloniului dintr-o soluție 0,01 M HCl (concentrația poloniului în soluție fiind de ordinul 10^{-10} M).

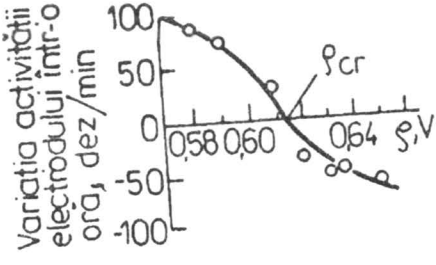


Fig. 5-6. *Dependență vitezei de electrodepunere / dizolvare anodică a poloniului de potențialul aplicat electrodului*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potențialul critic de electrodepunere al poloniului obținut prin această metodă este 0,617 ± 0,002 volți, precizia măsurătorilor fiind cu un ordin de mărime mai mare decât în cazul metodei Hevesy-Paneth.

Unicul dezavantaj al metodei constă în dificultățile privind alegerea unui sistem redox care să asigure valori adecvate pentru potențialul electrodului conjugat.

Au fost elaborate și "metode combinate" în care potențialul aplicat electrodului studiat provine de la o sursă exterioară de curent, ceea ce permite o reglare mult mai comodă a valorii acestuia, dar pentru mărirea stabilității în timp a acestui potențial se utilizează și un al doilea electrod de tip redox, similar celui descris anterior. În această variantă "combinată" se obține tot o curbă cu două ramuri: una corespunzătoare depunerii, alta dizolvării elementului radioactiv, potențialul critic de electrodepunere fiind determinat pe aceeași cale ca în varianta precedentă. Precizia măsurătorilor este și în acest caz de ordinul 0,002 volți.

5.4.2 Influența naturii electrodului asupra potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive

Numeroase determinări experimentale au demonstrat că ecuația lui Nernst este, în multe cazuri, aplicabilă și în sisteme ultradiluate, ceea ce înseamnă că valorile potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive în aceste cazuri nu ar trebui să depindă de natura electrodului pe care are loc electrodepunerea. Această concluzie se verifică experimental în multe sisteme studiate cum ar fi, de exemplu, electrodepunerea plumbului (ThB) din soluții acetice pe diferiți electrozi metalici, când se obține aproximativ aceeași valoare a potențialului critic de electrodepunere (*Tabelul 5-1*)

Tabelul 5-1. *Potențialele critice de electrodepunere a radionuclidului ThB pe diferiți electrozi metalici*

Natura electrodului		Cu	Bi	Ni	Ag	Au
Potențialul critic de electrodepunere (V)	Măsurat experimental	0,655	0,675	0,650	0,670	0,655
	Calculat cu ecuația Nernst	0,670	0,670	0,670	0,670	0,670

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezultate similare au fost obținute și în studiul electrodepunerii Bi^{3+} pe electrozi din aur și argint, din soluții azotice ultradiluate (până la 10^{-16} M), rezultate ce confirmă independența valorii potențialului critic de electrodepunere de natura electrodului.

Dar sunt și destule cazuri când acest potențial depinde de natura metalului pe care are loc electrodepunerea. Așa de exemplu, în cazul electrodepunerilor izotopilor radioactivi de Po, Bi, Pb, Ag, etc. pe electrod de tantal, se constată o supratensiune, potențialele critice măsurate fiind mai mari ca cele calculate după ecuația Nernst. Astfel, în cazul depunerii ThB pe tantal se obține experimental un potențial critic de electrodepunere cu 0,2 V mai mare ca cel calculat. În alte cazuri se constată dimpotrivă, o subtensiune, adică valorile măsurate sunt mai mici decât cele calculate pe baza ecuației Nernst. De exemplu, la electrodepunerea ThB (izotop al plumbului) pe platină dintr-o soluție de HCl 0,1 M (concentrația ThB 10^{-10} M) rezultă o subtensiune foarte mare, de aproximativ 0,71 V. O asemenea valoare a subtensiunii de electrodepunere ar putea fi explicată prin formarea de soluții solide (aliaje) sau de combinații chimice între elementul radioactiv și metalul electrodului.

Supratensiunea de elctrodepunere este mai greu de explicat. Este posibil ca supratensiunile constatate în special la depunerile pe electrozi de tantal și wolfram, să fie cauzate de procese chimice secundare cum ar fi de exemplu formarea unor pelicule de oxizi pe suprafața metalului, care împiedică electrodepunerea elementului radioactiv.

Starea suprafeței electrodului poate de asemenea influența valoarea potențialului critic de elctrodepunere a unui element radioactiv. Când acesta prezintă un anumit grad de neomogenitate se modifică distribuția centrilor activi pe care are loc electrodepunerea (vezi paragraful 5.2). Neomogenitatea suprafeței poate avea cauze diferite, cum ar fi:

a) chimice: - prezența unor impurități sau neomogenitatea peliculelor formate pe suprafața metalului;

b) fizice: - anizotropia cristalelor metalice de la suprafață, prezența unor zone de separare între granulele de cristalite;

c) mecanice: - neuniformitatea deformațiilor și tensiunilor interne în metal;

d) defecte structurale la nivel microscopic, în alcătuirea rețelelor cristaline.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Așa cum s-a mai menționat, aceste neomogenități ale suprafeței explică pantele diferite ale curbelor viteză de depunere - potențial aplicat electrodului, ele caracterizează în special diferențele de natură energetică între centrele mai active și cele mai puțin active de pe suprafața electrodului pe care are loc electrodepunerea elementului radioactiv.

5.5 Metoda electrochimică în studiul proprietăților elementelor radioactive

Studiul proprietăților chimice ale elementelor radioactive, starea și comportarea acestora în soluții ultradiluate, în majoritatea cazurilor nu se poate face prin metodele obișnuite folosite în chimia anorganică sau analitică. Metoda electrochimică oferă posibilitatea determinării unora dintre proprietățile fizice și chimice ale elementelor radioactive. În cele ce urmează vom prezenta câteva dintre acestea.

5.5.1 Determinarea semnului sarcinii electrice a ionilor radioactivi în soluție

Semnul sarcinii electrice a ionilor sub forma cărora se găsește elementul radioactiv în soluție se poate determina experimental studiind migrarea acestor ioni în câmp electric.

În figura 5-7 este prezentată schema unui dispozitiv foarte simplu care poate fi utilizat în acest scop.

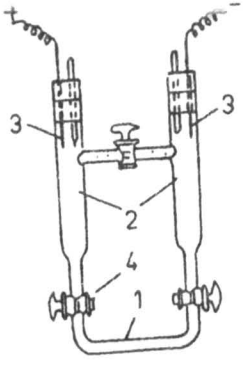


Fig. 5-7. *Dispozitiv pentru determinarea semnului sarcinii electrice a ionilor unui element radioactiv în soluție*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Partea inferioară a tubului de sticlă (1) se umple cu soluția radioactivă a elementului studiat. Părțile laterale (2) conțin aceeași soluție dar fără ionii radioactivi. Intensitatea curentului și tensiunea aplicată electrozilor de platină (3) se stabilesc funcție de rezistența soluției astfel încât să fie evitată amestecarea cauzată de curenți de convecție. Experiența se oprește înainte ca elementul radioactiv să ajungă la unul dintre electrozi, se închid robinetele (4) și se măsoară radioactivitatea în fiecare din cele două tuburi laterale (2). Aceasta permite să se stabilească către care electrod s-a deplasat elementul radioactiv și prin urmare care este semnul sarcinii electrice reale a ionilor radioactivi în soluția studiată. Ca exemplu, în tabelul 5-2 sunt prezentate datele obținute pe această cale în studiul ionilor de poloniu în soluții cu compoziții diferite.

Tabelul 5-2. *Migrarea ionilor de poloniu în soluții de electroliți*

Compoziția electrolitului	$\frac{[Po]_{catod}}{[Po]_{anod}}$
Soluție 0,1 M HNO_3 + 0,1 M KNO_3	6
Soluție 2,2 M HNO_3 +2,2 M KNO_3	0,03
Soluție 0,5 M CH_3COOH + 0,5 M CH_3COONa	0,08

Dacă în prima soluție, poloniul migrează preferențial spre catod (concentrația poloniului în spațiul catodic este de șase ori mai mare ca în cel anodic) deci el se găsește în soluție sub formă de ioni pozitivi, în celelalte două soluții el se găsește aproape în totalitate sub formă de anioni (ioni negativi) ceea ce dovedește că în aceste soluții el este sub formă de ioni complecși negativi.

Metoda permite deci punerea în evidență și a procesului de complexare a ionilor radioactivi, chiar dacă numai calitativ, fără a furniza prea multe informații despre complecșii rezultați.

5.5.2 Determinarea valenței ionilor radioactivi în soluție

Stabilirea valenței sau sarcinii electrice a ionilor radioactivi în soluție se bazează pe măsurarea conductibilității echivalente la diluție infinită Λ_∞ a acestor ioni și a coeficientului de difuzie D, în soluția respectivă. Nernst a dedus relația dintre acești doi parametri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$D = \Lambda_{\infty} \cdot \frac{RT}{nF^2} \qquad (5.15)$$

în care R este constanta universală a gazelor perfecte

T - temperatura absolută

F - constanta lui Faraday

n - **sarcina reală** a ionilor radioactivi în soluția respectivă.

Substituind valorile numerice ale constantelor din relația (5.15) și exprimând coeficientul de difuzie în cm^2/zi iar conductibilitatea echivalentă la diluție infinită în cm^2/Ω, pentru temperatura de 291K, rezultă:

$$n = 0{,}02242 \cdot \frac{\Lambda_{\infty}}{D} \qquad (5.16)$$

O relație aproximativă se obține dacă se consideră conductibilitatea echivalentă la diluție infinită aproximativ aceeași pentru toți cationii și egală cu $55{,}7 cm^2/\Omega$, (la 291 K). În acest caz este suficientă determinarea coeficientului de difuzie, la aceeași temperatură de 291 K și rezultă:

$$n \cong \frac{1{,}249}{D} \qquad (5.17)$$

Folosind acest procedeu pentru stabilirea sarcinii electrice a ionilor de poloniu într-o soluție de 0,1 M HCl s-a obținut n = 2. Poloniul fiind tetravalent înseamnă că în această soluție el se găsește fie sub formă de PoO^{2+} fie sub formă de complex anionic $[PoCl_6]^{2-}$.

O altă metodă pentru determinarea sarcinii electrice a ionilor radioactivi în soluție o constituie studiul dependenței potențialului critic de electrodepunere de concentrația ionilor radioactivi în soluție. Această metodă poate fi utilizată numai dacă se stabilește cu certitudine că în cazul sistemului studiat este aplicabilă ecuația lui Nernst. Dacă această condiție este îndeplinită, atunci valența ionilor radioactivi poate fi calculată din panta dreptei care se obține reprezentând grafic potențialul critic de electrodepunere funcție de logaritmul concentrației ionilor radioactivi în soluție, deoarece în cazul soluțiilor foarte diluate, concentrația poate fi asimilată cu activitatea termodinamică cu condiția ca tăria ionică a soluției să nu fie prea mare. Având în vedere ecuația (5.2) rezultă:

$$tg\alpha = \frac{RT}{nF} \quad \text{sau} \quad n = \frac{RT}{Ftg\alpha} \qquad (5.18)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.5.3 Studiul unor proprietăți chimice ale elementelor radioactive

Studiul vitezei de electrodepunere a unui element radioactiv în prezența unor substanțe cu care acesta poate reacționa, permite obținerea de informații referitoare la unele proprietăți chimice ale elementului. Dacă în soluția în care se găsește elementul radioactiv, se adaugă un reactiv cu care acesta poate reacționa, atunci, la o valoare dată a potențialului aplicat electrodului, viteza electrodepunerii se va modifica. Dacă reactivul adăugat formează cu elementul radioactiv un compus greu solubil, atunci procesul de electrodepunere va fi încetinit sau chiar oprit. Dacă ecuația Nernst este valabilă în cazul studiat, reprezentarea grafică a dependenței $\varphi_{cr} = f(\ln c)$ permite determinarea, spre exemplu, a solubilității compusului greu solubil format de elementul radioactiv cu reactivul adăugat și chiar stabilirea compoziției probabile a acestui compus. Astfel dacă se adaugă reactivul într-o anumită concentrație și se variază concentrația elementului radioactiv (de exemplu aceasta crește treptat) atunci, atâta timp cât concentrația elementului radioactiv este mai mică decât cea necesară realizării produsului de solubilitate al compusului greu solubil, potențialul critic de electrodepunere va crește proporțional cu logaritmul concentrației ionilor radioactivi în soluție. Începând cu acea concentrație a ionilor radioactivi, care, împreună cu concentrația dată a reactivului adăugat, realizează produsul de solubilitate, mărirea în continuare a concentrației ionilor radioactivi în soluție nu duce la creșterea potențialului critic de electrodepunere. Pe curba $\varphi_{cr} = f(\ln c)$ va apărea un punct de inflexiune, dreapta respectivă trecând într-un palier. Din panta dreptei $\varphi_{cr} = f(\ln c)$ înainte de atingerea produsului de solubilitate, se pote determina, așa cum s-a menționat anterior, sarcina electrică a ionilor radioactivi în soluție și deci se pot face aprecieri referitoare la compoziția compusului greu solubil format cu reactivul adăugat.

Să remarcăm faptul că această metodă permite estimarea solubilității compusului greu solubil chiar și în cazul când acesta nu formează o fază solidă propriu-zisă ci doar o microfază dispersă neseparabilă de soluție. Așa de exemplu, studiul electrodepunerii poloniului din soluții neutre (pH = 7) în domeniul de concentrații 10^{-5}-10^{-14} M a demonstrat că în soluție există ionii Po^{4+} iar solubilitatea produsului de hidroliză care se formează este de ordinul 10^{-10} M ceea ce este în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

destul de bună concordanță cu valoarea produsului de solubilitate al $Po(OH)_4$ egal cu $3,7 \cdot 10^{-37}$, valoare obținută prin măsurători directe folosind cantități ponderabile de poloniu. Studiul dependenței vitezei de electrodepunere a elementului radioactiv de potențialul aplicat electrodului poate da seama și de procesele de oxido-reducere ce pot avea loc între elementul radioactiv și reactivul adăugat. Pe această cale s-a stabilit, de exemplu, că poloniul tetravalent se reduce în soluții cu acid oxalic, cu apă oxigenată sau cu hidrazină și s-a pus de asemenea în evidență procesul de disproporționare pe care îl suferă poloniul tetravalent în soluții sulfurice, conform schemei:

$$2Po(IV) \longrightarrow Po(II) + Po(VI)$$

5.6 Metode electrochimice de separare a elementelor radioactive

5.6.1 Domenii de utilizare a metodelor electrochimice de separare în radiochimie

Metodele electrochimice de separare ocupă un loc important între metodele generale de separare a elementelor radioactive iar în anumite cazuri sunt de neînlocuit. Printre domeniile cele mai importante în care aceste metode au largi aplicații, menționăm:

a) separarea unui element radioactiv dintr-o soluție care nu conține și alte impurități radioactive;

b) separarea unui element radioactiv, obținut printr-o reacție nucleară, de materialul țintă din care s-a format;

c) separarea unui amestec de două sau mai multe elemente radioactive, atât naturale cât și artificiale.

Eficiența acestor separări este determinată, în fiecare caz în parte, atât de diferența între potențialele critice de electrodepunere ale componenților cât și de valoarea acestor potențiale în raport cu potențialul normal al hidrogenului. O separare suficient de completă se poate realiza numai dacă potențialele critice de electrodepunere, în condițiile concrete de concentrații din sistemul dat, sunt suficient de diferite între ele. Dacă valoarea potențialului critic de electrodepunere al unui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

element radioactiv este mult mai mică (mai negativă) decât potențialul hidrogenului, un astfel de element poete fi separat dintr-o soluție apoasă numai sub formă de amalgam. În stare elementară, un astfel de element se poate obține prin electroliza topiturii unuia dintre compușii săi chimici.

Un element radioactiv obținut printr-o reacție nucleară ca urmare a iradierii unui material țintă, poate fi separat de acesta numai dacă este mai "nobil" adică are potențialul de electrodepunere mai mare (în sens algebric) decât cel al materialului țintă supus iradierii. În astfel de cazuri trebuie avută în vedere și diferența de concentrații dintre elementul țintă și cel radioactiv format din el. De exemplu, radionuclidul $^{64}_{29}Cu$ rezultă la iradierea cu neutroni a zincului, prin reacție nucleară $^{64}_{30}Zn(n,p)^{64}_{29}Cu$. Dacă zincul iradiat este dizolvat în soluție acidă rezultând o concentrație a ionilor Zn^{2+} de 1 mol/L, ionii Cu^{2+} vor avea o concentrație de ordinul 10^{-18} mol/L. Având în vedere valorile potențialelor standard de reducere ale celor două specii chimice, $\varphi^0_{Zn^{2+}}$ = -0,76V și respectiv $\varphi^0_{Cu^{2+}}$ = + 0,34V, pe baza ecuației lui Nernst la 298K, rezultă potențialele de electrodepunere din soluția cu concentrațiile menționate: $\varphi_{Zn^{2+}}$ = -0,76V și $\varphi_{Cu^{2+}}$ = -0,19V. Potențialul de reducere al cuprului fiind mai mare (algebric) decât cel al zincului, rezultă că în acest caz poate fi utilizată metoda electrochimică pentru separarea cuprului format în reacția nucleară de zincul supus iradierii. Dacă însă același izotop al zincului este supus iradierii cu protoni, atunci, prin reacție nucleară de tip (p,n) rezultă radionuclidul $^{64}_{31}Ga$. Presupunând că după dizolvare concentrația ionilor Zn^{2+} este tot 1mol/L iar cea a ionilor Ga^{3+} este de asemenea de ordinul 10^{-18} mol/L și având în vedere că potențialul standard de reducere al galiului este $\varphi^0_{Ga^{3+}}$ = -0,55V, rezultă că în soluția dată zincul va avea un potențial de electrodepunere $\varphi_{Zn^{2+}}$ = -0,76V, iar galiul $\varphi_{Ga^{3+}}$ = -0,89V. Așadar, în acest caz galiul are în această soluție un potențial de electrodepunere mai mic decât zincul și, în consecință, nu poate fi separat prin metoda electrochimică de materialul țintă din care s-a format.

La separarea amestecurilor de două sau mai multe elemente radioactive prin metode electrochimice se întâmpină unele dificultăți. Dintre elementele radioactive naturale au potențiale de electrodepunere convenabile pentru astfel de separări mai ales izotopii plumbului, bismutului, poloniului, taliului și astatinului. Dar izotopii taliului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi astatinului care există în natură au perioade de înjumătăţire mult prea mici şi de aceea, în practică izolarea lor se face de obicei prin metode speciale mult mai rapide.

Elementele cu numere atomice cuprinse între 87 şi 92 au în general potenţiale critice de electrodepunere negative (cu excepţia protactiniului) şi de aceea aceste elemente pot fi separate din soluţii apoase numai sub formă de amalgamuri sau se pot obţine în stare liberă prin electroliza unor topituri.

Separarea amestecurilor mai complexe de radionuclizi artificiali, cum ar fi de exemplu produsele de fisiune, este o problemă mult mai dificilă. Metodele electrochimice se pot folosi în astfel de cazuri doar pentru separarea amestecurilor respective în grupe de elemente şi numai în anumite cazuri, cu totul particulare, se pot realiza şi separări mai fine.

Metodele electrochimice de separare şi obţinere a elementelor radioactive pot fi împărţite în două grupe pe care le vom analiza mai în amănunţime în paragrafele următoare.

5.6.2 Precipitarea din soluţii fără sursă de curent

Acest procedeu electrochimic de separare a elementelor radioactive are la bază aceleaşi considerente teoretice ca şi în procesul de coroziune electrochimică. Dacă o plăcuţă metalică este cufundată în soluţia ce conţine elementul radioactiv cu un potenţial de electrodepunere mai mare ca cel al metalului introdus, are loc o depunere destul de rapidă a elementului radioactiv pe plăcuţa metalică. Aşa de exemplu, poloniul se depune pe cupru, fier, bismut, argint, etc., din soluţii clorhidrice, azotice, sulfurice sau acetice; bismutul (RaE, ThC) se depune pe nichel, cuprul pe plumb sau zinc, ş.a.m.d. Din punct de vedere termodinamic posibilitatea unei astfel de electrodepuneri este determinată de diferenţa iniţială dintre potenţialele de electrodepunere ale elementului radioactiv din soluţie, φ_c^0 şi cel al metalului plăcuţei introduse, φ_a^0 care va suferi un proces de dizolvare anodică, ionii săi trecând în soluţie în locul celor radioactivi depuşi:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_c^0 - \varphi_a^0 \qquad (5.19)$$

Procesul este termodinamic posibil numai dacă această diferenţă este pozitivă, $\Delta\varphi^0 > 0$, dar chiar îndeplinirea acestei condiţii termodinamice nu este o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dovadă că procesul poate fi aplicat practic, deoarece acesta mai depinde şi de viteza cu care are loc procesul. Dacă această viteză este mult prea mică, separarea elementului radioactiv pe această cale nu este realizabilă practic.

Viteza unui proces de precipitare fără sursă exterioară de curent este proporţională cu intensitatea curentului în micropilele locale care se formează pe suprafaţa plăcuţei. Această intensitate va avea expresia:

$$I = \frac{\varphi_c - \varphi_a}{R} = \frac{(\varphi_c^0 + \eta_c) - (\varphi_a^0 + \eta_a)}{R} \qquad (5.20)$$

în care: R - este rezistenţa ohmică a pilei;

φ_c - potenţialul staţionar al procesului de electrodepunere catodică a elementului radioactiv obţinut prin însumarea potenţialului iniţial cu supratensiunea de polarizare catodică, η_c;

φ_a - potenţialul staţionar al procesului de dizolvare anodică egal cu suma $\varphi_a^0 + \eta_a$ (supratensiunea de polarizare anodică).

Rezultă că simpla comparare a potenţialelor standard de reducere ale elementului radioactiv şi metalului introdus în soluţie, nu este suficientă pentru a stabili dacă poate sau nu poate fi făcută electrodepunerea pe această cale. Supratensiunile de polarizare catodică şi anodică au un rol important în desfăşurarea unui asemenea proces, care mai depinde de o serie de factori printre care:

- concentraţiile ionilor în raport cu care este reversibil electrodul;
- concentraţia ionilor radioactivi în soluţia din care se face depunerea;
- natura şi concentraţiile altor specii chimice existente în soluţie;
- natura solventului;
- temperatura;
- starea suprafeţei metalului introdus;
- gradul de agitare mecanică a soluţiei, etc.

Valorile potenţialelor iniţiale în majoritatea cazurilor pot fi evaluate pe baza ecuaţiei lui Nernst fiind dependente evident de activităţile ionilor respectivi (influenţa primilor doi factori enumeraţi) dar, trebuie avuţi în vedere şi ceilalţi factori. Astfel, poloniul nu poate fi separat practic prin electrodepunere pe plăcuţă de argint din soluţie care conţine şi ioni de argint în concentraţii apreciabile deoarece, în acest caz potenţialul de reducere al sistemului Ag/Ag^+ este mai mare decât cel al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistemului Po/Po^{4+}. Dacă însă plăcuța de argint este cufundată în soluția de poloniu ce nu conține ioni de argint, poloniul se depune pe plăcuța de argint putând fi astfel separat de bismut și plumb care nu se depun pe argint.

Schimbarea naturii solventului sau a compoziției soluției (adăugarea de agenți oxidanți sau reducători, de complexanți, etc.) poate modifica pe de o parte potențialul electrodului metalic introdus, dar pe de altă parte, poate schimba și starea elementului radioactiv în soluție, sarcina reală a ionilor acestuia în soluție, iar prin aceasta se va modifica și potențialul de electrodepunere al acestor ioni.

De exemplu, adăugarea de tiouree la o soluție clorhidrică de poloniu face posibilă separarea acestuia pe o plăcuță de aur cu toate că potențialul standard de reducere al aurului este mai mare ca cel al poloniului. Prezența tioureei în soluție micșorează potențialul sistemului Au/soluție ca urmare a unor procese de complexare.

Se cunosc și cazuri opuse când prezența unor ioni străini împiedică sau micșorează viteza electrodepunerii unor elemente radioactive. De exemplu, separarea poloniului pe argint este frânată de prezența ionilor de fier și mercur în starea de oxidare maximă: Fe^{3+} și Hg^{2+}. Dacă se introduce în soluție un reducător cum ar fi SO_2 sau hidrazină, care reduce ionii respectivi la stări de oxidare inferioare, viteza procesului de electrodepunere a poloniului pe argint metalic crește substanțial.

Influența temperaturii poate fi exemplificată prin separarea bismutului (RaE) din soluție 0,1 M HCl pe plăcuță de nichel. La temperatură obișnuită procesul are loc foarte lent dar la 80^0C viteza de depunere crește mult. Această creștere poate fi explicată prin deplasarea potențialului electrodului de nichel spre valori mai negative odată cu creșterea temperaturii dar și prin reducerea probabilității redizolvării bismutului odată depus, prin eliminarea din soluție, la încălzire a aerului dizolvat.

O puternică influență asupra electrodepunerii o are starea suprafeței metalice și gradul ei de neomogenitate electrochimică. De obicei prelucrarea suprafeței cu hârtie abrazivă mărește viteza de electrodepunere iar menținerea prealabilă a plăcuței într-o soluție fără substanță radioactivă, dar care conține ionii proprii, micșorează mult viteza procesului de electrodepunere. Agitarea mecanică a soluției de regulă mărește viteza electrodepunerii elementelor radioactive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care în soluție există două sau mai multe elemente radioactive, o parte din acestea se adsorb pe suprafața plăcuței metalice chiar dacă nu îndeplinesc condiția termodinamică pentru a se depune electrochimic. De aceea pe această cale este greu de realizat o separare absolută a elementelor radioactive din amestecurile lor. Creșterea purității radiochimice a unui element radioactiv, separat prin procedeul precipitării fără sursă de curent, se poate realiza și prin adăugarea în soluție a unor purtători izotopici pentru celelalte elemente radioactive existente în soluție și care nu ar trebui să se depună în condițiile respective. Prin aceasta se micșorează probabilitatea adsorbției acestora pe plăcuța metalică, elementul depus electrochimic rezultând astfel mai pur.

5.6.3 Separarea elementelor radioactive prin electroliză

Electroliza este procedeul prin care pot fi separate elementele radioactive ale căror potențiale de reducere nu sunt suficient de ridicate pentru a fi separate prin depunere pe plăcuțe metalice fără sursă de curent.

Dacă se face electroliza unei soluții care conține mai multe elemente radioactive sub formă de ioni pozitivi, descărcarea acestora la catod se va face în ordinea descrescătoare a potențialelor lor de reducere. Dacă acestea sunt suficient de diferite între ele, se pot obține elementele total separate. Dacă însă ele sunt foarte apropiate sau dacă elementele de separat formează ușor aliaje, atunci nu se poate realiza separarea lor totală.

Elementele radioactive pot fi separate la catod sub formă de metale sau la anod sub formă de oxizi. Eficiența separării depinde de o serie de factori cum ar fi: densitatea de curent, temperatura, compoziția electrolitului din baia de electroliză, materialul electrolizilor și alții. De exemplu, un amestec de RaD(Pb), RaE(Bi) și RaF(Po) se poate separa prin electroliza unei soluții modificând densitatea de curent. La o densitate de $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2 se separă la catod, practic numai poloniul, la 10^{-5} A/cm^2 se depune poloniul și bismutul, iar la 10^{-4} A/cm^2 începe să se depună și plumbul.

Atunci când potențialul critic de electrodepunere este negativ (mai mic decât cel al hidrogenului) se utilizează catod cu supratensiune catodică mare (plumb sau mercur).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Utilizarea unui catod de mercur, deşi necesită aparatură ceva mai complicată, este adesea indispensabilă pentru separarea elementelor radioactive cu potenţial de reducere foarte mic (metale alcaline şi alcalino-pământoase) care nu pot fi obţinute prin electroliza soluţiilor apoase folosind catozi din alt material. Aceasta se datoreşte faptului că descărcarea ionilor de hidrogen pe catod de mercur este însoţită de o supratensiune catodică foarte mare, pe când la descărcarea pe un astfel de catod a majorităţii celorlalţi ioni metalici are loc fenomenul invers, de depolarizare.

Electroliza cu catod de mercur poate fi utilizată ca metodă de separare pe grupuri de elemente radioactive pe baza diferenţelor de stabilitate a amalgamurilor formate de acestea cu mercurul. Din acest punct de vedere avem:

a) elemente care formează amalgamuri stabile faţă de apă, cum ar fi: Zn, Ga, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Pa, Ag, Cd, In, Sn, Sb, etc.

b) elemente care formează amalgamuri ce sunt descompuse de apă, adică elementele alcaline şi alcalino-pământoase.

Printr-o reglare corespunzătoare a potenţialului catodului şi a compoziţiei electrolitului din baia de electroliză, catodul de mercur poate fi folosit şi în unele separări electrolitice mai fine, pentru a obţine unele elemente în stare pură.

Pentru realizarea unei separări cât mai complete prin electroliză, uneori în componenţa electrolitului utilizat se introduc agenţi care pot complexa ionii radioactivi din amestec micşorând astfel activitatea lor în soluţie. Astfel de complexanţi sunt amoniacul, ionii Cl^-, CN^-, etc.

Să menţionăm şi utilizarea în anumite cazuri a electrolizei din solvenţi organici. Atomii radioactivi rezultaţi în unele transformări nucleare se pot găsi în formă ionizată, ionii respectivi putându-se descărca la electrozi într-o baie de electroliză. Pe această cale ei se separă de substanţa organică folosită ca ţintă supusă iradierii. De exemplu, pentru separarea brumului radioactiv rezultat la iradierea cu neutroni a unei bromuri de alchil sau a fosforului radioactiv rezultat la iradierea tot cu neutroni a sulfurii de carbon, se utilizează această variantă de electroliză.

Separarea unor izotopi radioactivi se realizează în anumite cazuri şi prin procedeul electroforezei pe hârtie de filtru. Principiul acestei metode de separare se bazează pe diferenţa dintre vitezele cu care ionii respectivi se deplasează într-un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

câmp electric prin porii hârtiei de filtru îmbibați cu soluția ce conține amestecul de separat. Schema unei astfel de separări este prezentată în figura 5-8.

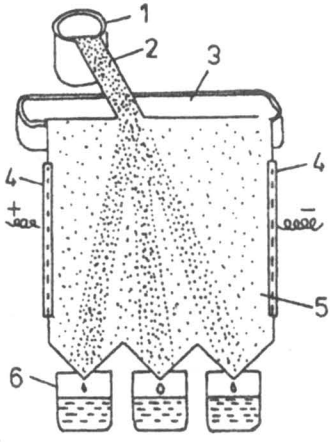


Fig. 5-8 *Schema separării substanțelor radioactive prin electroforeză pe hârtie*
1 - vasul cu soluția ce conține ionii de separat;
2 - fitil;
3 - rezervorul cu electrolit;
4 - electrozi;
5 - bandă de hârtie de filtru;
6 - vase colectoare.

Procesul de electroliză este adesea folosit și pentru fabricarea surselor radioactive. Prin aceasta se asigură o depunere uniformă a elementului radioactiv rezultând un strat omogen, perfect aderent la suportul pe care se face electrodepunerea.

Adesea, pentru a evita degajarea de gaze la electrodul pe care se face depunerea, se recurge la electroliza din solvenți organici. De exemplu, la prepararea surselor de radiu se folosește depunerea electrolitică din acetonă.

Schema unei celule de electroliză utilizate pentru prepararea surselor radioactive, este prezentată în figura 5-9.

Unul din electrozi (de obicei catodul) este chiar suportul sursei (1) plasat pe fundul celulei de ebonită (2). Celălalt electrod (3) are forma unui disc sau cilindru așezat paralel cu suportul sursei. Închiderea ermetică a celulei se realizează prin intermediul a două garnituri de cauciuc (4, 5), mufă de fontă (6) și inelul de fontă (7). Un astfel de dispozitiv asigură depunerea radionuclidului numai pe una din fețele suportului sursei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

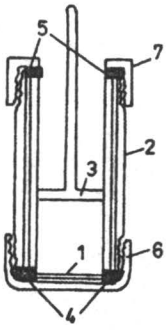


Fig. 5-9 *Celulă electrolitică pentru prepararea surselor radioactive*

1 - suportul sursei (catodul)

2 - celula de ebonită;

3 - anodul;

4, 5 - garnituri din cauciuc;

6 - mufă din fontă;

7 - inel din fontă.

Această metodă de preparare a surselor radioactive prin depunere electrolitică mai prezintă şi avantajul că se poate calcula cu precizie cantitatea de radionuclid depus pe suport măsurând intensitatea curentului folosit, timpul de elctroliză şi randamentul de curent al procesului de electrodepunere respectiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 6

STAREA ELEMENTELOR RADIOACTIVE ÎN SISTEME ULTRADILUATE

6.1 Starea izotopilor radioactivi în soluții

Marea majoritate a izotopilor radioactivi care există în natură sunt în microconcentrații, formarea lor ca rezultat al unor reacții nucleare, ducând la sisteme ultradiluate. Comportarea acestor izotopi în astfel de sisteme este determinată de ansamblul proprietăților lor fizico-chimice, gradul de dispersie, starea de oxidare, poziția izotopilor în rețeaua cristalină a solidelor, etc.

Dispersia particulelor de substanțe radioactive în soluții ultradiluate a fost studiată chiar din perioada de început a radiochimiei. Încă din 1912 Paneth, studiind comportarea izotopilor RaD, RaE și RaF în procesul de dializă, a constatat că, în soluții neutre, RaD trece printr-o membrană semipermeabilă, pe când, în aceleași condiții, RaD și RaF nu trec. În soluție puternic alcalină, nici RaD nu trece prin membrana semipermeabilă. Concluzia dedusă din aceste prime experiențe a fost că, în soluții neutre RaD se găsește sub formă de ioni reali iar RaE și RaF, sub formă de **particule coloide**, pe când în medii alcaline toți cei trei radionuclizi formează coloizi. Concluzia a fost confirmată și de faptul că în procesul de electroforeză a aceloraşi soluții, izotopul bismutului RaE, se deplasează spre ambii electrozi ceea ce se poate explica prin aceea că el formează particule coloide ce pot fi încărcate cu ambele tipuri de sarcini electrice: unele pozitiv, altele negativ.

Numeroase cercetări ulterioare au demonstrat că în soluții ultradiluate anumiți radionuclizi pot exista atât ca ioni reali (soluții ionice) cât și ca particule coloide de dimensiuni mult mai mari, formând **soluții coloide**. Starea coloidală a fost pusă în evidență și în soluții cu concentrații de ordinul 10^{-19} M de poloniu, toriu, plutoniu, beriliu, magneziu, bariu, stronțiu, lantan, ytriu, titan, zirconiu, staniu, plumb, niobiu, bismut, paladiu, aur și mulți alți radionuclizi naturali sau produși artificial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.1 Radiocoloizi și pseudoradiocoloizi

Pe măsură ce s-au acumulat tot mai multe date experimentale privind comportarea substanțelor radioactive în soluții ultradiluate s-a ajuns la concluzia că acestea pot forma două tipuri de particule coloide. Unele dintre ele constituie aglomerări de microcantități de substanță radioactivă având dimensiunile particulelor coloide și au fost denumite **radiocoloizi reali** sau simplu **radiocoloizi** și altele, constituite din particule de impurități din soluție pe care este adsorbită substanța radioactivă și care au fost denumite **pseudoradiocoloizi**.

Cauza formării radiocoloizilor reali o constituie solubilitatea extrem de redusă a compușilor respectivi ai elementului radioactiv pe când cauza formării pseudoradiocoloizilor este adsorbția acestor elemente pe particule de impurități din soluție. Fiecare din aceste două procese poate avea o pondere mai mică sau mai mare în fiecare caz concret, funcție de concentrația radionuclidului, de compoziția soluției și de alți factori.

Cu toate că din punct de vedere istoric, unii radiochimiști (Paneth, Godlewsky) au susținut ipoteza formării radiocoloizilor reali, în special sub forma produșilor de hidroliză, iar alții (Marie Curie, Zsigmondy) pe cea a formării pseudoradiocoloizilor prin adsorbție pe particule de impurități, în prezent este unanim acceptat punctul de vedere conform căruia toate datele experimentale acumulate pot fi explicate numai dacă se acceptă aceste două ipoteze ca posibile în principiu, predominând unul sau altul din cele două procese de formare a particulelor coloidale de substanțe radioactive în fiecare caz concret în parte.

Ipoteza formării de radiocoloizi reali este confirmată de o serie de date experimentale, cum ar fi:

1. O purificare minuțioasă a solventului înainte de a fi utilizat pentru obținerea soluției radioactive duce doar la atenuarea fenomenului de formare de radiocoloizi , dar nu-l poate elimina complet.

2. Formarea de radiocoloizi poate avea loc și în condiții în care procesele de adsorbție au o probabilitate mică, ele jucând un rol cu totul secundar. Așa de exemplu, s-a constatat că adsorbția poloniului pe diferite suprafețe (sticlă, pergament, etc.) este mai pronunțată în medii acide (pH = 1-3) decât în medii neutre

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau bazice. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că în mediu acid, ionii de poloniu nu sunt hidrolizați și deci manifestă o tendință mai accentuată de a se adsorbi, pe când la valori mai ridicate ale pH-ului, gradul de hidroliză fiind mai ridicat, este favorizată formarea de radiocoloizi reali, ceea ce duce la diminuarea adsorbției.

3. Forma dependenței fracțiunii din elementul radioactiv care se poate separa din soluție prin filtrare și centrifugare, de concentrația acestuia în soluția respectivă, demonstrează faptul că formarea de radiocoloizi nu se poate explica numai prin adsorbția substanței radioactive pe impurități. În cazul formării de radiocoloizi reali, această fracțiune trebuie să crească odată cu creșterea concentrației soluției datorită creșterii dimensiunilor particulelor coloide. Dimpotrivă, în cazul formării de pseodoradiocoloizi , fracțiunea din elementul radioactiv separabilă prin centrifugare trebuie să scadă cu creșterea concentrației sale în soluție, deoarece în acest caz scade cantitatea relativă de element radioactiv adsorbit.

În cazul poloniului, de exemplu, se constată că, din soluții azotice, la un pH = 4, fracțiunea separabilă prin centrifugare scade cu creșterea concentrației acestuia în soluție, pe când la valori mai mari ale pH-ului soluției, această fracțiune crește. Pe baza acestor constatări experimentale, Haissinsky a formulat următoarea regulă:

a) În soluții suficient de acide și la concentrații mici ale substanțelor radioactive în soluție, formarea de radiocoloizi are loc în principal prin adsorbția substanțelor pe particule de impurități rezultând astfel pseudoradiocoloizi;

b) La valori mai mari ale pH-ului soluției și la concentrații ceva mai mari ale substanțelor radioactive în soluții, procesul predominant este formarea de radiocoloizi reali, în special ca urmare a formării unor produși de hidroliză greu solubili.

4. În multe cazuri adăugarea în soluția radioactivă a unor substanțe capabile să constituie centri de adsorbție, nu duce la amplificarea procesului de formare de radiocoloizi. Astfel, poloniul se poate depune pe plăcuțe de argint din soluții slab acide iar la adăugarea unor substanțe puternic adsorbante cum ar fi dioxidul de titan, nu-și pierde această capacitate de electrodepunere pe argint sau alte metale. Dacă însă soluția are caracter bazic, electrodepunerea nu mai are loc.

5. Studiul dependenței capacității de formare a radiocoloizilor de pH-ul soluției arată că între aceasta și fenomenul de hidroliză a unor macrocantități de compuși ai aceloraşi elemente, este un paralelism accentuat. Astfel, influența pH-ului și a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prezenței electroliților asupra fracțiunii de ThC (izotop al bismutului) separabile prin centrifugare, este similară cu cea pe care acești factori o exercită asupra formării de hidrosoli de bismut în soluții ce conțin macrocantități de compuși ai acestui element. Întrucât influența impurităților, în cazul soluțiilor ce conțin macrocantități de element, este practic neglijabilă, această analogie în comportarea radionuclidului ThC și cea a bismutului obișnuit, trebuie considerată ca o dovadă a rolului minor pe care îl au impuritățile în procesul de formare a radiocoloizilor.

Cealaltă ipoteză, a formării de pseudoradiocoloizi este susținută de următoarele constatări experimentale:

1. În numeroase cazuri se observă formarea de radiocoloizi și atunci când concentrația substanței radioactive în soluție este mult mai mică decât cea care ar fi necesară pentru realizarea produsului de solubilitate al compusului respectiv.

2. În anumite cazuri particulare, purificarea minuțioasă a solventului și lucrul în condiții care să nu permită pătrunderea impurităților în soluția compusului radioactiv, duce la dispariția practic totală a formării de radiocoloizi.

În concluzie, putem afirma că există suficiente dovezi experimentale a faptului că unul și același element radioactiv se poate găsi în soluție, în funcție de condițiile concrete respective, atât sub formă de radiocoloizi reali cât și sub formă de pseudoradiocoloizi sau, în ambele forme, simultan. Raportul dintre cantitățile din acest element radioactiv care se găsesc într-o formă sau alta, este determinat de concentrația elementului în soluție, de natura și solubilitatea compușilor pe care acest element îi poate forma în condițiile respective, de natura și cantitatea de impurități existente în soluție alături de elementul radioactiv.

6.1.2 Factori care influențează procesele de formare a radiocoloizilor

Formarea de radiocoloizi, atât reali cât și pseudoradiocoloizi , este în mare măsură influențată de o serie de factori dintre care cei mai importanți sunt prezentați pe scurt în cele ce urmează.

6.1.2.1 Capacitatea radionuclidului de a forma compuși greu solubili

S-a constatat experimental că formarea de radiocoloizi este favorizată în cazurile în care elementul radioactiv poate forma compuși greu solubili, fie ca urmare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a hidrolizei , fie prin interacția cu un alt component existent în soluție. Dimpotrivă, prezența în soluție a unor compuși care pot forma cu elementul radioactiv complecși solubili, împiedică formarea de radiocoloizi. Așa de exemplu, radionuclizii ThB și ThC, ai căror hidroxizi sunt greu solubili în soluții amoniacale, formează radiocoloizi pe când ThX, al cărui hidroxid este ușor solubil în astfel de soluții, nu trece în stare coloidală. Prezența ionilor Cl^- care formează complecși cu ionii de bismut, împiedică de asemenea trecerea radionuclidului ThC (izotop al bismutului) în stare coloidală .

În tabelul 6.1 este ilustrată influența concentrației citratului de sodiu asupra proprietăților coloidale ale soluțiilor de ThB.

Tabelul 6-1. *Influența concentrației citratului de sodiu asupra proprietăților coloidale ale soluțiilor de ThB.*

Concentrația citratului de sodiu (mol/L)	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
Fracțiunea de ThB separabilă prin centrifugare (%)	17,6	16,4	6,4	3,7	1,3	0,5

Aceste date arată clar că pe măsura creșterii concentrației citratului în soluție, acesta complexează ionii de Pb(ThB) diminuând astfel probabilitatea trecerii lor în stare coloidală.

6.1.2.2 Aciditatea soluției

În soluții puternic acide elementele radioactive se găsesc de obicei sub formă de ioni simpli, formând soluții ionice adevărate. Pe măsură ce aciditatea soluției scade, încep să se formeze particule coloide. Valoarea pH-ului la care începe acest proces depinde de natura elementului radioactiv. Fac excepție elementele alcaline și alcalino-pământoase care formează doar soluții adevărate. Pentru multe din elementele grupei a treia, formarea de radiocoloizi începe la pH = 7, pentru cele din grupele IV și VI, la pH = 4-5 iar în cazul celor din grupa a V-a, la un pH = 1-2.

Trecerea la starea coloidală poate fi asociată cu formarea de hidroxizi greu solubili. În acest caz pH-ul la care începe această trecere este dat de ecuația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH = \frac{1}{n}\log P_{s_{Me(OH)_n}} - \log K_{H_2O} - \frac{1}{n}\log[Me^{n+}] \qquad (6.1)$$

în care: n - este numărul grupărilor hidroxil;

$P_{s_{Me(OH)_n}}$ - produsul de solubilitate al hidroxidului elementului radioactiv;

K_{H_2O} - produsul ionic al apei;

$[Me^{n+}]$ - concentrația ionilor radioactivi în soluție.

O variație a concentrației $[Me^{n+}]$ cu n ordine de mărime, determină modificarea cu o unitate a pH-ului soluției la care are loc trecerea la starea coloidală.

În figura 6-1 este prezentată fracțiunea de zirconiu în formă coloidală funcție de pH-ul soluției:

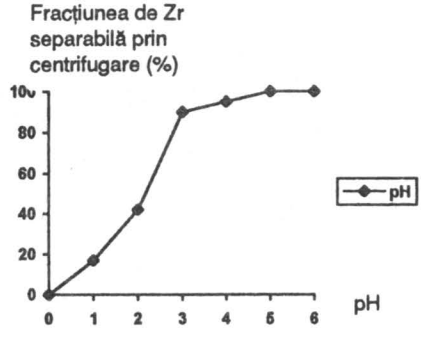


Fig. 6-1. *Dependența fracțiunii de zirconiu radioactiv separabil prin centrifugare, de pH-ul soluției*

Între cele două stări limită ale elementelor radioactive în soluții, aceea de ioni simpli și respectiv cea de hidroxid coloid, elementele polivalente formează și o serie de ioni parțial hidrolizați, gradul de hidroliză crescând odată cu creșterea pH-ului soluției.

6.1.2.3 Prezența altor electroliți în soluție

Influența electroliților asupra formării de radiocoloizi are un caracter complex. Această complexitate se datorește faptului că electroliții influențează nu numai starea ionilor radioactivi în soluție dar și sarcinile și dimensiunile altor particule din soluție precum și structura stratului dublu și stabilitatea particulelor coloide. Complexitatea acestei dependențe rezultă clar din figura 6-2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

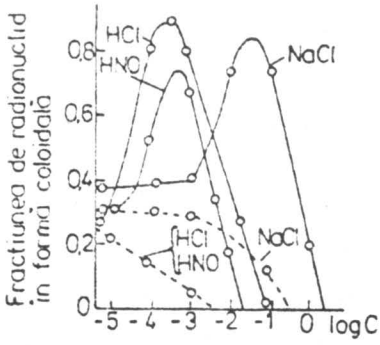


Fig. 6-2. *Influența electroliților asupra formării de radiocoloizi de către radionuclizii ThB și ThC*

6.1.2.4 Prezența unor impurități sub formă de suspensie

După cum s-a menționat deja, una din căile pe care se formează radiocoloizi o reprezintă adsorbția elementelor radioactive pe particule de impurități ce se găsesc în sistem sub formă de suspensie. Pentru a pune în evidență influența unor astfel de impurități, o soluție ce conținea ThB și ThC a fost filtrată printr-o membrană iar filtratul s-a împărțit în două părți. Una dintre acestea a fost diluată cu apă filtrată și ea prin membrană iar cealaltă s-a diluat doar cu apă bidistilată, nefiltrată prin membrană. Soluțiile astfel obținute au fost apoi centrifugate fiecare câte trei minute pentru separarea radiocoloizilor. Rezultatele, prezentate în tabelul 6-2, confirmă faptul că prezența chiar a unor urme de impurități în apă nefiltrată prin membrană, favorizează formarea de pseudoradiocoloizi.

Tabelul 6-2. *Influența impurităților asupra formării de radiocoloizi*

Cantitatea de ThB separată prin centrifugare (%)		Cantitatea de ThC separată prin centrifugare (%)	
apă nefiltrată prin membrană	apă filtrată prin membrană	apă nefiltrată prin membrană	apă filtrată prin membrană
59,4	28,0	51,7	49,7
63,0	28,1	54,7	40,9
49,3	19,5	48,0	16,0

6.1.2.5 Natura solventului

Pe lângă factorii menționați anterior, formarea radiocoloizilor este influențată și de natura solventului, adică a mediului de dispersie. Astfel s-a constatat că izotopii radioctivi ai plumbului si bismutului, fără purtători, nu formează radiocoloizi în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acetonă și dioxan dar în metanol și etanol sau în dietileter, benzen și apă formează astfel de radiocoloizi. Formarea radiocoloizilor a fost studiată mai ales în soluții apoase, în alți solvenți existând puține date experimentale. Din această cauză este dificil de stabilit eventuale corelații sistematice între capacitatea unor radionuclizi de a forma radiocoloizi într-un anumit solvent și unele particularități structurale ale acestui solvent (moment de dipol, constantă dielectrică, prezența unor grupări funcționale polare, etc.). În marea lor majoritate datele experimentale acumulate până în prezent în acest domeniu sunt pure constatări calitative.

6.1.2.6 Efectul timpului

Formarea radiocoloizilor este un proces ce are loc în timp mai mult sau mai puțin îndelungat. Dimensiunile particulelor coloidale cresc în timp și ca urmare, fracțiunea de radionuclid care se separă prin centrifugare crește de asemenea odată cu "îmbătrânirea " soluției. Haisinsky și Chamie au constatat că în cazul poloniului, dintr-o soluție azotică de concentrație 10^{-5} mol/L, proaspăt preparată, se separă prin centrifugare aproximativ 35% din cantitatea de poloniu existentă în soluție. Dacă aceeași soluție este lăsată să stea 45 de zile și apoi se supune centrifugării, cantitatea de poloniu care se separă ajunge la 71%. O explicație a acestei creșteri ar putea fi faptul că prin contactul îndelungat al acidului azotic cu pereții vasului de sticlă, în soluție se acumulează cantități mici de acid silicic care formează particule coloidale iar pe acestea se adsorb apoi ionii izotopului radioactiv, formând astfel pseudoradiocoloizi.

6.1.3 Metode de punere în evidență și studiere a radiocoloizilor

Legitățile care guvernează comportarea substanțelor în soluții ultradiluate depind esențial de starea reală a substanței radioactive, adică dacă aceasta este sub formă de soluție reală sau aceea de soluție coloidală. Legile cocristalizării și adsorbției sunt total inaplicabile dacă substanța radioactivă este în formă coloidală. De aceea este foarte important să se cunoască starea reală a substanțelor radioactive în mediul respectiv de dispersie.

Trebuie remarcat faptul că marea majoritate a metodelor de studiu al radiocoloizilor permit doar să se stabilească existența sau inexistența acestora în sistemul studiat, și eventual, obținerea unor informații cu privire la raportul cantitativ al formelor coloidale față de cele ionice reale sau la distribuția particulelor după

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dimensiuni. Cu mult mai complicată este problema studiului naturii și structurii particulelor coloidale de substanță radioactivă deoarece este practic imposibilă studierea și analiza directă substanțelor din agregatele coloidale.

Metodele de punere în evidență și studiere a radiocoloizilor se bazează pe anumite proprietăți specifice ale acestora dintre care menționăm următoarele:

1. Incapacitatea sau capacitatea mult redusă a acestora de a trece prin membrane semipermeabile la dializă și ultrafiltrare;

2. Capacitate mult redusă de a difuza, adică valori foarte mici ale coeficienților de difuzie;

3. Capacitatea de a coagula, de a peptiza și de a se reîncărca electric sub influența electroliților;

4. Deplasarea particulelor într-un câmp electric în procesul de electroforeză;

5. Capacitatea de a se separa din soluții sub formă de precipitate sub acțiunea unor forțe centrifuge puternice;

6. Distribuția neuniformă, sub formă de agregate, a substanței radioactive în soluție;

7. Slabă tendință de a se depune electrochimic din soluții pe plăcuțe metalice din metale mai puțin "nobile";

8. Adsorbție nenormală pe rășini schimbătoare de ioni;

9. Capacitate extrem de redusă de a participa la reacții de schimb izotopic;

10. Comportare nenormală în procesele de extracție;

11. Comportare nenormală în procesele de cocristalizare și adsorbție.

6.1.3.1 Metoda dializei

Dializa este o metodă clasică de separare a particulelor coloidale de substanțele care sunt sub formă de soluție adevărată. Ea se bazează pe incapacitatea agregatelor coloidale de a trece prin membrane semipermeabile (membrane care sunt permeabile pentru ioni). În celula dializorului, prevăzută cu o astfel de membrană, se introduce soluția de studiat în care se găsește elementul radioactiv și apoi această soluție se imersează într-un vas ce conține solventul pur. Volumul acestuia este de obicei mult mai mare decât cel al celului cu soluția radioactivă. Soluțiile din celula dializorului și din vasul exterior sunt agitate permanent pe toată durata dializei. Pentru atingerea echilibrului în mod obișnuit este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

necesar un interval de timp mare, de ordinul zilelor iar în unele cazuri chiar de ordinul săptămânilor. Stabilirea echilibrului se controlează prin măsurarea radioactivității în soluțiile respective, de ambele părți ale membranei semipermeabile. Compararea activității totale din cele două soluții cu activitatea introdusă inițial în celula dializorului permite stabilirea cantității de substanță radioactivă adsorbită în membrană și deci efectuarea corecțiilor necesare datorate adsorbției.

Ca exemplu de utilizare a acestei metode în studiul stării reale în soluție a unor produși de fisiune a uraniului în tabelul 6-3 sunt prezentate rezultatele dializei unor soluții de $UO_2(NO_3)_2$ în vederea separării radionuclizilor ^{95}Zr și ^{95}Nb.

Tabelul 6-3. *Separarea unor produși de fisiune a uraniului prin dializa unor soluții de azotat de uranil.*

Compoziția soluției (mol/L)					Fracțiunea de radionuclid trecută prin membrana dializorului (%)	
$UO_2(NO_3)_2$	HNO_3	H_2SO_4	Na_2SO_4	$NaNO_3$	^{95}Zr	^{95}Nb
0,48	-	-	-	-	30	22
0,48	-	0,5	-	-	100	80
0,48	-	-	0,5	-	18	74
0,48	0,5	-	-	-	66	77
0,48	-	-	-	0,5	15	22

După cum se poate ușor constata din aceste date, o bună parte din radionuclizii ^{95}Zr și ^{95}Nb nu trece prin membrana dializorului fiind în soluție sub formă de radiocoloizi. Această fracțiune este maximă când soluția de azotat de uranil nu conține și alți electroliți sau conține $NaNO_3$, ea fiind substanțial mai mică în soluțiile acide. Influența pH-ului asupra stării coloidale a manganului în soluții apoase este ilustrată și în figura 6-3.

Se constată ușor că în soluții acide și neutre, practic întreaga cantitate de mangan este sub formă de ioni dar la valori ale pH-ului peste 10, dimpotrivă, practic întreaga cantitate de radionuclid este în formă de radiocoloizi.

Metoda dializei permite distingerea radiocoloizilor reali de pseudoradiocoloizi. Atunci când radionuclidul formează fază solidă proprie (radiocoloizi reali), după stabilirea echilibrului între soluția din celula dializorului și cea din vasul exterior, nu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se mai constată o variație semnificativă a radioactivității în soluția exterioară, adică substanța radioactivă din dializor nu mai trece prin membrana semipermeabilă a acestuia.

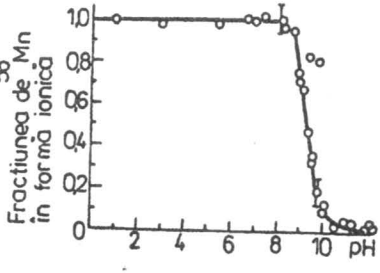


Fig. 6-3. *Dependența de pH a fracțiunii de ^{56}Mn care trece printr-o membrană de celofan în procesul de dializă.*

Cu totul alta este situația în cazul când radionuclidul este adsorbit pe particule de impurități , adică este sub formă de pseudoradiocoloizi. În acest caz procesul de adsorbție pe astfel de impurități poate avea loc și în soluția din vasul exterior. Aceasta determină perturbarea echilibrului stabilit între ionii din interiorul și exteriorul celulei dializorului, ceea ce va determina trecerea prin membrană a altor ioni din celulă în soluția exterioară. Aceasta, la rândul său, duce la micșorarea concentrației ionilor în soluția din interiorul celulei și deci la perturbarea echilibrului de adsorbție pe particulele de impurități prin desorbția unor ioni radioctivi care trec în soluție. O parte din ionii astfel desorbiți de pe impurități vor trece prin membrană în soluția exterioară și procesul se va repeta până când se va ajunge la egalizarea concentrațiilor radionuclidului în cele două soluții, de o parte și de alta a membranei semipermeabile.

Rezultatele unor experiențe de dializă a unor soluții de poloniu la diferite valori ale pH-ului, prezentate în tabelul 6-4, confirmă aceste ipoteze.

Se constată ușor că la $pH \cong 8$, cea mai mare parte a poloniului este sub formă de radiocoloizi reali și nu trece prin membrana dializorului, chiar în timp îndelungat. Dar la valori mici ale pH-ului ($pH \cong 2-4$) poloniul se găsește în soluție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sub formă de pseudoradiocoloizi și în acest caz, după un timp de dializă suficient de lung, raportul activităților în cele două soluții se apropie mult de unitate.

Tabelul 6-4. *Rezultatele dializei unor soluții de poloniu la diferite valori ale pH-ului.*

Timpul de dializă (zile)	pH-ul soluției	Raportul activităților soluțiilor din exteriorul și interiorul celulei dializorului
10	2,0	0,72
17	2,0	1,00
10	4,2	0,80
10	7,6	0,10
17	8,6	0,06

6.1.3.2 Metoda ultrafiltrării

Această metodă de studiu a stării coloidale a substanțelor radioactive este mult mai rapidă și mai comodă decât dializa. Ea se realizează folosind ultrafiltre cu dimensiuni foarte mici ale porilor, de ordinul a 1nm. Un astfel de ultrafiltru pote fi, de exemplu, celofanul. Întrucât rezistența opusă la trecerea sistemelor disperse prin astfel de ultrafiltre este mare, pentru a mări viteza de curgere, se utilizează fie suprapresiune deasupra filtrului fie presiune scăzută în vasul în care se colectează filtratul.

Fracțiunea de radionuclid care trece prin ultrafiltru depinde de compoziția soluției. De exemplu, în figura 6-4 este prezentată dependența fracțiunii de ^{95}Nb care este în stare coloidală, de pH-ul soluției, datele experimentale fiind obținute prin ultrafiltrarea unor soluții azotice.

Creșterea valorilor pH-ului soluției duce la creșterea fracțiunii de radionuclid în formă coloidală care nu trece prin ultrafiltru. La pH > 3, practic întreaga cantitate de ^{95}Nb este sub formă coloidală și este reținută de ultrafiltru.

Trebuie subliniat faptul că un anumit ultrafiltru reține toate particulele coloidale ale căror dimensiuni depășesc dimensiunile porilor săi. Dar particulele de radiocoloizi pot avea dimensiuni variabile funcție de condițiile concrete din soluție. Folosirea unor ultrafiltre cu dimensiuni diferite ale porilor permite studiul repartiției particulelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

coloidale ale radionuclidului respectiv după dimensiunile lor. Astfel de studii au demonstrat, de exemplu, că în soluții azotice cu pH > 3, poloniul se găsește sub formă de particule coloidale de dimensiuni mari, peste 3nm, pe când în soluții cu $pH \cong 1$ dimensiunile acestor particule coloidale sunt sub 1nm.

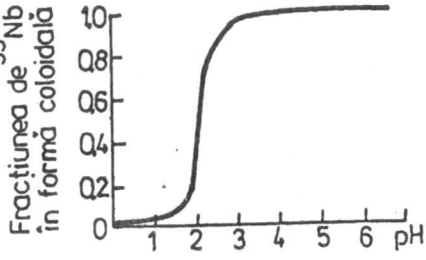


Fig. 6-4 *Dependența fracțiunii de ^{95}Nb în formă coloidală de pH-ul soluției*

Mai menționăm faptul că în astfel de experiențe, un rol important îl poate avea adsorbția substanțelor radioactive pe filtre și pe pereții vaselor utilizate. Pentru a elimina influența acesteia asupra rezultatelor ce se obțin, este necesară saturarea instalației experimentale cu radionuclidul studiat. În acest scop prin instalația de ultrafiltrare se trece soluție radioactivă până când radioactivitatea filtratului nu se mai modifică în condițiile concrete date.

6.1.3.3 Centrifugarea și ultracentrifugarea

Centrifugarea este folosită atât pentru punerea în evidență și separarea radionuclizilor cât și pentru determinarea dimensiunilor particulelor coloidale.

Relația dintre dimensiunile particulelor coloidale și condițiile centrifugării este:

$$r = \frac{3{,}1392}{\omega}\sqrt{\frac{\eta}{(\rho_c - \rho)t}\cdot \log\frac{x_2}{x_1}} \qquad (6.2)$$

în care:

r - raza particulei coloidale presupusă sferică;

ω - viteza unghiulară de rotație în radiani/s

η - coeficientul de viscozitate dinamică a mediului de dispersie, în $g \cdot cm^{-2} \cdot s$ (poise);

ρ_c - densitatea particulelor coloidale în $g \cdot cm^{-3}$;

ρ - densitatea mediului de dispersie în $g \cdot cm^{-3}$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

x_1 şi x_2 - distanţa la care se află particula faţă de axul de rotaţie în momentul iniţial şi respectiv după centrifugare;

t - timpul cât a durat centrifugarea, în secunde.

Presupunând dimensiunile particulelor de coloizi reali de ordinul 1nm iar densitatea acestora 2,7g·cm^{-3} se poate uşor estima că pentru a obţine viteze măsurabile de sedimentare a radiocoloidului din mediu apos sunt necesare viteze de rotaţie foarte mari, de ordinul sutelor de mii de rotaţii pe minut, ceea ce se poate realiza doar cu ajutorul ultracentrifugelor. Posibilitatea separării unor radiocoloizi, constatată experimental în anumite cazuri, cu ajutorul unor centrifuge uzuale, cu viteze de rotaţie de ordinul miilor de rotaţii pe minut (3000 - 6000 rot/min) sugerează existenţa radionuclidului în aceste soluţii ultradiluate, sub formă de pseudoradiocoloizi.

Această metodă a fost utilizată pentru studiul stării reale în soluţii ultradiluate a multor radionuclizi precum şi pentru studiul influenţei diferiţilor factori asupra formării de radiocoloizi. Ea permite de asemenea, estimarea dimensiunilor particulelor coloidale pentru un anumit radionuclid într-un sistem dispers determinat.

6.1.3.4 Adsorbţia şi desorbţia

Informaţii utile privind starea radionuclizilor în soluţii pot fi obţinute studiind adsorbţia acestora pe diferiţi adsorbanţi funcţie de diverşi parametri cum ar fi pH-ul soluţiei, concentraţia radionuclidului, concentraţia unor ioni străini, precum şi alţi factori care pot afecta starea radionuclizilor în soluţii. Ca adsorbanţi pot fi utilizaţi schimbători de ioni, sticlă, hârtie de filtru, adsorbanţi neionici, etc.

Dacă gradul de adsorbţie pe un cationit creşte continuu odată cu creşterea pH-ului soluţiei, aceasta este o dovadă a faptului că radionuclidul respectiv se găseşte în soluţie sub formă de ioni nehidrolizaţi. În cazul când ionii sunt hidrolizaţi formând agregate coloidale, această dependenţă este mai complicată. Pe lângă creşterea adsorbţiei pe cationit odată cu creşterea pH-ului soluţiei, concentraţia cationilor se micşorează ca urmare a formării produşilor de hidroliză, care determină micşorarea capacităţii de a se adsorbi şi ca urmare, curba de adsorbţie trece printr-un maxim. După atingerea maximului, adsorbţia scade datorită formării de produşi de hidroliză neutri sau încărcaţi negativ care formează agregate coloidale ce nu se mai adsorb.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dependența adsorbției radionuclizilor nehidrolizabili de concentrație urmează o lege de tip Henry și este descrisă de o izotermă de tip Langmuir care în domeniul concentrațiilor mici trece într-o dreaptă. În acest caz fracțiunea de particule adsorbite rămâne constantă. În domeniul concentrațiilor mari, cu cât crește concentrația în soluție, cu atât descrește fracțiunea de radionuclid care s-a adsorbit, datorită saturării adsorbantului.

Gradul de adsorbție este puternic afectat de timpul scurs din momentul preparării soluției. Cu cât acest timp este mai mare cu atât dimensiunile particulelor coloidale sunt și ele mai mari ca urmare a proceselor de hidroliză ce avansează cu timpul. În consecință, gradul de adsorbție se va micșora cu creșterea "vârstei" soluției, la ceilalți parametri constanți.

Adsorbția depinde și de prezența ionilor străini care o micșorează dacă radionuclidul este sub formă de ioni reali în soluție, dar practic nu o influențează dacă radionuclidul este sub formă de radiocoloizi.

Un parametru cantitativ ce poate fi folosit pentru a distinge adsorbția reversibilă pe schimbător de ioni prin mecanism de schimb ionic, de adsorbția ireversibilă a particulelor coloidale ale radionuclidului studiat, este coeficientul de distribuție la echilibru, K_d, definit prin relația:

$$K_d = \frac{M_s}{M_{sol}} \cdot \frac{V}{m} \qquad (6.3)$$

în care: M_s - cantitatea de radionuclid care, la echilibru, se găsește pe schimbătorul de ioni;

M_{sol} - cantitatea de radionuclid din soluție, la echilibru;

V - volumul soluției;

m - masa de schimbător de ioni.

Coeficientul de distribuție al unor microcantități de radionuclid, prezent în soluție sub formă de ioni reali, ca urmare a schimbului ionic, nu depinde de raportul dintre volumul soluției și masa de cationit. K_d se micșorează însă dacă se introduc în soluție alți ioni pozitivi sau substanțe capabile să formeze cu radionuclidul studiat, specii complexe neutre sau ioni negativi. Dacă însă radionuclidul este sub formă de radiocoloizi și reținerea sa pe cationit are loc nu ca urmare a schimbului ionic, ci datorită unor procese de adsorbție, atunci K_d depinde de raportul dintre volumul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluției și masa cationitului și crește odată cu introducerea altor ioni în soluție, ceea ce reprezintă o abatere de la legea acțiunii maselor.

Adsorbția particulelor coloidale depinde doar în mică măsură de natura adsorbantului deoarece ea se realizează în principal prin forțe van der Waals, pe când adsorbția ionilor reali este puternic dependentă de natura adsorbantului, de starea suprafeței acestuia.

Tăria și caracterul legăturilor radionuclidului cu adsorbantul depind de asemenea de starea substanței radioactive în soluție. De aceea, studiul gradului de reversibilitate a proceselor de adsorbție-desorbție cu un solvent, cu diverși alți ioni sau agenți complexanți, permite de asemenea obținerea de informații referitoare la starea radionuclizilor în soluții ultradiluate. Într-o primă aproximație, se poate presupune că ionii adsorbiți prin schimb ionic vor putea fi ușor desorbiți cu ajutorul altor ioni pe când particulele coloidale adsorbite nu se desorb în aceste condiții.

6.1.3.5 Determinarea coeficienților de difuzie

Determinarea coeficienților de difuzie permite obținerea unor informații prețioase referitoare la dimensiunile particulelor de radionuclid în sistemul dispers.

F. Paneth și G. Hevesy au stabilit pentru prima dată că valorile coeficienților de difuzie ai substanțelor radioactive care sunt în soluție sub formă de radiocoloizi, sunt substanțial mai mici decât coeficienții de difuzie ai aceloraşi substanțe când acestea sunt în soluție sub formă de ioni sau molecule neutre. O valoare anormal de mică a coeficientului de difuzie poate fi considerată ca o dovadă a faptului că radionuclidul respectiv este sub formă de radiocoloid.

Relația dintre coeficientul de difuzie D și raza particulei r, este dată de ecuația Einstein-Stockes:

$$D = \frac{RT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N_A} \cdot \frac{1}{r} \qquad (6.4)$$

în care: R - constanta universală a gazelor perfecte;

T - temperatura absolută;

η - viscozitatea dinamică;

N_A - numărul lui Avogadro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuația (6.4) este riguros valabilă numai pentru particule neutre din punct de vedere electric și de formă sferică ale căror dimensiuni sunt suficient de mari față de dimensiunile particulelor mediului de dispersie (adică ale moleculelor solventului).

Înlocuind în (6.4) valorile numerice: $T = 293K$; $R = 8{,}31 \cdot 10^7 erg \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $\eta_{(\text{pentru apa})}$ = 0,01 poise și $N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$, rezultă:

$$D = 2{,}15 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1}{r} \text{ în cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinarea experimentală a coeficienților de difuzie întâmpină adesea o serie de dificultăți legate mai ales de procesele de convecție care este greu să fie evitate în totalitate. Totuși, o termostatare riguroasă și folosirea unor metode speciale cum ar fi difuzia prin membrane poroase, difuzia în capilare și altele, permit obținerea unor valori suficient de exacte și reproductibile ale coeficienților de difuzie.

Pentru studiul radiocoloizilor prin metoda difuziei, adesea se folosește un dispozitiv de forma celui reprezentat schematic în figura 6-5.

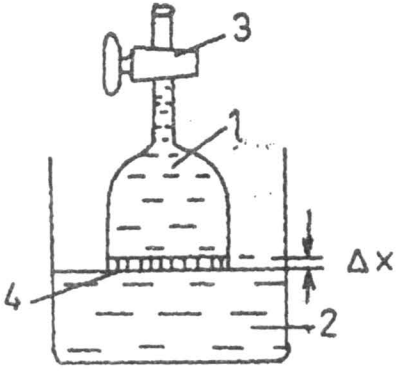


Fig. 6-5. *Dispozitiv pentru determinarea coeficienților de difuzie.*
1 - celulă de difuzie cu soluția studiată;
2 - vas exterior; 3 - robinet;
4 - membrană poroasă.

Dacă vom nota cu dS cantitatea de substanță transportată prin porii membranei, aceasta va fi proporțională cu coeficientul de difuzie D, aria efectivă totală a porilor membranei A; gradientul de concentrație $\frac{dc}{dx}$ și timpul dt cât a durat difuzia:

$$dS = DA\frac{dc}{dx}dt \quad \text{sau} \quad \frac{dS}{dt} = DA\frac{dc}{dx} \qquad (6.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Având în vedere că gradientul de concentrație $\frac{dc}{dx}$ în interiorul membranei poroase este constant (concentrația este o funcție liniară de x) acest gradient poate fi înlocuit cu variația globală a concentrației pe toată grosimea membranei:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} \tag{6.6}$$

În acest caz, relația (6.5) devine:

$$\frac{dS}{dt} = DA\frac{\Delta c}{\Delta x} \tag{6.7}$$

Presupunând că volumele soluțiilor din interiorul celulei și din vasul exterior sunt egale, variația de concentrație Δc are expresia:

$$\Delta c = (c_0 - c) - c = c_0 - 2c \tag{6.8}$$

unde c_0 este concentrația inițială a soluției în celula de difuzie iar c este concentrația soluției din vasul exterior la momentul de timp t. Dacă V este volumul soluției din vasul exterior (egal cu cel din celula de difuzie), atunci:

$$c = \frac{dS}{V} \text{ sau } dS = cV \tag{6.9}$$

Ținând cont de relațiile (6.8) și (6.9) relația (6.7) devine:

$$\frac{dS}{dt} = DA\frac{c_0 - 2c}{\Delta x} \text{ sau } \frac{dc}{dt} = \frac{DA}{V \cdot \Delta x}(c_0 - 2c) \tag{6.10}$$

Separând variabile în aceatsă ecuație diferențială avem:

$$\frac{dc}{(c_0 - 2c)} = D \cdot \frac{A}{V \cdot \Delta x} \cdot dt \text{ sau } \frac{dc}{c_0 - 2c} = Dk \cdot dt \tag{6.11}$$

unde $k = \frac{A}{V \cdot \Delta x}$ este o constantă a dispozitivului experimental.

Relația (6.11) se mai poate scrie:

$$-\frac{1}{2}\frac{d(c_0 - 2c)}{(c_0 - 2c)} = Dkdt \tag{6.12}$$

care prin integrare devine:

$$-\ln(c_0 - 2c) = 2Dkt + const \tag{6.13}$$

Pentru determinarea constantei de integrare folosim condiția limită: la t = 0 și c = 0, adică const = $-\ln c_0$ care introdusă în (6.13) se obține:

$$-\ln(c_0 - 2c) = 2Dkt - \ln c_0 \text{ sau } \ln\frac{c_0}{c_0 - 2c} = 2Dkt$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi notând 2k = K rezultă în final:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - 2c} = DKt \qquad (6.14)$$

Constanta celulei de difuzie K, poate fi determinată folosind o soluţie standard pentru care se cunoaşte coeficientul de difuzie al substanţei dizolvate.

Folosind această metodă, F. Paneth a arătat că valorile coeficienţilor de difuzie ai ^{210}Po, ^{210}Bi şi ^{212}Pb depind de concentraţia ionilor de hidrogen în soluţiile studiate (de pH-ul soluţiilor). Micşorarea valorilor coeficienţilor de difuzie la valori mai mari ale pH-ului se poate explica prin formarea de radiocoloizi în soluţiile respective. În tabelul 6-5 sunt prezentate câteva valori ale coeficienţilor de difuzie obţinute prin această metodă.

Tabelul 6-5. *Dependenţa coeficienţilor de difuzie de pH-ul soluţiei*

Radionuclidul	Soluţia	D(cm^2/zi)
^{210}Po	0,5 M NH_4OH	0,19
^{210}Po	10^{-3} M HCl	0,31
^{210}Po	10^{-1} M HCl	0,77
^{210}Bi	10^{-3} M HCl	0,45
^{210}Bi	soluţie alcalină	< 0,45
^{212}Pb	$8 \cdot 10^{-2}$ M NH_4OH	0,37
^{212}Pb	apă	0,68

Din valorile coeficienţilor de difuzie se pot apoi obţine razele particulelor coloidale, folosind relaţia (6.4) sau, pentru soluţii în apă la 20^{0}C relaţia:

$$r = 2{,}15 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1}{D} \qquad (6.15)$$

din care r rezultă în centimetri dacă D este exprimat în cm$^2 \cdot$s^{-1}.

6.1.3.6 Metoda electrochimică

Metoda electrochimică este o metodă indirectă de studiu a stării coloidale a radionuclizilor. Pentru prima dată această metodă a fost utilizată de G. Hevesy care, studiind comportarea electrochimică a unor radionuclizi de viaţă scurtă ai plumbului (ThB) şi bismutului (ThC) a observat o comportare neaşteptată a acestora: numai o mică parte a acestora (în jur de 10%) se separă pe plăcuţe de zinc şi cadmiu în cantitate ceva mai mare depunându-se nuclidul mai puţin "nobil", ThB în comparaţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu ThC care are potențialul de reducere mai mare și ar fi fost de așteptat să se depună mai ușor decât plumbul. Explicația dată a fost aceea că cea mai mare parte a acestor radionuclizi în soluție este sub formă de radiocoloizi iar fracțiunea de bismut sub formă de radiocoloid este mai mare decât cea de plumb. În soluții neutre doar 7% din ThB și 1,5% din ThC se găsesc sub formă de ioni reali, restul fiind sub formă de radiocoloizi. Cu creșterea acidității soluților, cantitățile de ThB și ThC în formă ionică cresc și la un pH = 3 ele ating valorile 45% și respectiv 25%.

Studiul electrodepunerii poloniului pe cupru a arătat că la valori ale pH-ului mai mari de 7 are loc o micșorare bruscă a fracțiunii de poloniu care se depune pe cupru. Explicația constă în faptul că în soluții alcaline se formează produși de hidroliză greu solubili și ca atare poloniul trece în cea ami mare parte în formă de radiocoloizi reali. Din valorile pH-ului la care are loc această scădere bruscă a fracțiunii de poloniu separabile prin electrodepunere, în funcție de concentrația sa inițială în soluție s-a reușit evaluarea produsului de solubilitate al compusului rezultat la hidroliză presupunând că se formează $Po(OH)_4$, obținându-se valoarea de aproximativ 10^{-37}, în bună concordanță cu valorile estimate prin alte metode.

Procesele de complexare , de hidroliză și de formare de radiocoloizi determină și o modificare a valorilor potențialelor critice de electrodepunere din soluțiile respective. Dacă radionuclidul este sub formă de radiocoloizi reali, cantitatea separată prin electrodepunere se micșorează. Dacă însă este vorba de pseudoradiocoloizi atunci electrodepunerea ionilor din soluție duce la deplasarea echilibrului de adsorbție pe particulele de impurități în sensul desorbției, ajungându-se practic la electrodepunerea întregii cantități de radionuclid din soluție. Așadar, metoda electrochimică permite și ea distingerea între radiocoloizii reali și pseudoradiocoloizi.

6.1.3.7 Metoda autoradiografică

Această metodă a fost utilizată prima dată în studiul radiocoloizilor de către Chamie și Harrington folosind soluții de poloniu.

Se cunosc mai multe procedee de obținere a autoradiogramelor:

- o picătură din soluția studiată se pune direct pe fotoemulsie;
- placa fotografică se imersează în soluția radioactivă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- o picătură din soluția studiată se evaporă pe o plăcuță subțire de mică sau alt material, după care această față a plăcuței se pune în contact direct cu emulsia;

- o picătură de soluție se depune pe o plăcuță extrem de subțire de mică așezată deasupra emulsiei.

În toate cazurile se lasă un timp de expunere suficient de lung după care se face developarea și fixarea emulsiei și apoi se studiază sub microscop.

În experiențele lui Chamie cu soluții de poloniu s-a constatat că din soluții acide se obțin autoradiografii cu înnegrire uniformă pe când din soluții neutre și bazice de poloniu se formează imagini cu înnegrire neuniformă, apărând clar puncte separate cu înnegrire mai accentuată. Pe baza acestor observații s-a tras concluzia că în soluții alcaline și neutre poloniul se găsește sub formă de agregate coloidale pe când în soluții acide el este sub formă de ioni reali care formează soluții adevărate.

Cu toate că existența acestor agregate Chamie a fost confirmată de mulți alți cercetători, concluziile la care a ajuns Chamie nu au fost împărtășite de toți radiochimiștii. Au fost exprimate păreri conform cărora aceste agregate nu ar reprezenta particulele coloidale și că ele ar putea apărea la contactul soluției cu emulsia fotografică ca urmare a unor procese de adsorbție.

Pentru verificarea concluziilor lui Chamie s-a folosit tehnica înghețării rapide a unei picături de soluție în interiorul emulsiei. Aceste experiențe au confirmat concluziile exprimate inițial de Chamie. Un studiu comparativ al stării protactiniului în soluție, folosind diverse metode de investigare este prezentat în figura 6-6.

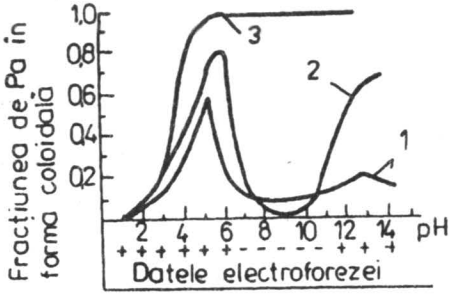


Fig. 6-6. *Dependența fracțiunii de protactiniu în stare de radiocoloid de pH-ul soluției conform datelor obținute prin:*

1 - adsorbție pe cuarț; 2 - centrifugare; 3 - ultrafiltrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Până la pH = 2 protactiniul se află în soluție în principal sub formă de ioni reali (cationi) neavând loc adsorbția și neputând fi separați prin centrifugare și nici prin ultrafiltrare. Cu creșterea pH-ului soluției începe procesul de hidroliză care duce la formarea de cationi cu sarcină electrică mai mică. La pH între 2 și 5 coeficientul de adsorbție crește brusc iar ultrafiltrarea și centrifugarea indică formarea de pseudoradiocoloizi. La pH > 5 încep să se formeze radiocoloizi reali sub forma unor particule fin dispersate care nu pot fi nici adsorbite nici separate prin centrifugare dar care se separă prin ultrafiltrare. La valori ale pH-ului mai mari de 7, forma predominantă este aceea de hidroxid de protactiniu coloidal. La pH > 11 se formează din nou particule încărcate pozitiv de pseudoradiocoloid.

Toate aceste metode de studiu ale radiocoloizilor permit de regulă stabilirea existenței sau inexistenței radiocoloizilor în condițiile respective. Stabilirea naturii acestor radiocoloizi necesită studii complexe prin mai multe metode. Pot fi obținute date importante studiind apariția proprietăților coloidale în funcție de gradul de purificare a solvenților, de concentrația radionuclidului în soluție și de prezența în soluție a unor ioni concurenți. Mult mai complexe sunt însă problemele legate de stabilirea naturii speciilor chimice care formează agregatele coloidale și a structurii interne a particulelor de radiocoloizi.

În încheiere, în tabelul 6-6 prezentăm o sinteză a comportării formelor ionice și a celor coloidale în diverse procese ce corespund metodelor de studiu al stării coloidale pe care le-am prezentat pe scurt în paragrafele anterioare.

Tabelul 6-6. *Comportarea radionuclizilor în soluții în diferite procese care constituie metode de studiu al radiocoloizilor.*

Procesul	Starea radionuclizilor în soluție	
	ioni reali	coloizi
Cocristalizarea	Distribuția respectă legea Hlopin	Distribuția nu respectă legea Hlopin
Adsorbția	Are loc pe schimbători de ioni conform legii acțiunii maselor	Practic nu are loc.
Extracția	Distribuția între cele două faze respectă legea Berthelot-Nernst	Nu se respectă legea Berthelot-Nernst

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dializa	Difuzează prin porii unei membrane semipermeabile	Nu trec prin membrane semipermeabile.
Ultracentrifugare	Nu precipită nici la ultracentrifugare.	Se pot separa din soluții prin ultracentrifugare.
Ultrafiltrare	Nu se separă din soluții prin ultrafiltrare	Se pot separa din soluții prin procedeul ultrafiltrării.
Difuzie	Coeficienții de difuzie au valori ce corespund unor viteze de deplasare normale pentru particule simple (de dimensiuni moleculare)	Coeficienții de difuzie au valori mici, indicând prezența unor agregate de dimensiuni substanțial mai mari ca cele moleculare.
Electroliză și electroforeză	Deplasare normală a particulelor spre electrozi, neinfluențată de prezența unor ioni străini	Deplasarea particulelor în câmp electric nu corespunde întotdeauna sarcinii ionice, uneori particulele se pot deplasa spre ambii electrozi. Adăugarea de elctroliți poate determina uneori inversarea sarcinii electrice a particulelor.
Autoradiografia	Se constată o înnegrire uniformă a plăcii fotografice după developare.	Înnegrire neuniformă a plăcii fotografice, după developarea acesteia.

6.1.4 Metode de studiu al stării ionice a radionuclizilor în soluții

Compoziția ionilor reali în soluții și starea de oxidare a elementelor în acești ioni pot fi studiate prin adăugare de "**purtători**" sau "**antrenori**" urmată apoi de o metodă oarecare fizico-chimică de separare a purtătorului împreună cu forma chimică corespunzătoare a radionuclidului. O largă răspândire a căpătat și metoda ce constă în determinarea constantelor de stabilitate ale complecșilor ce se formează la adăugarea în soluții a unor agenți complexanți. Aceste două metode sunt frecvent folosite în studiul stării reale a ionilor radioactivi în soluții și le vom prezenta pe scurt în cele ce urmează.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.4.1 Metoda purtătorilor izotopici și izomorfi

Forma chimică reală în care există radionuclizii în soluții adevărate poate fi determinată prin metoda purtătorilor. Pentru izotopi radioactivi ai unui element chimic stabil se pot utiliza purtători izotopici. În cazul elementelor radioactive se utilizează tehnica purtătorilor izomorfi.

Pentru a determina forma chimică a unui radionuclid într-o soluție, la aceasta se adaugă o substanță ce conține un izotop neradioactiv sau un analog chimic al radionuclidului sub forma unui compus chimic de tipul celui care este de așteptat și în cazul radionuclidului. Substanța adăugată este apoi precipitată sau separată prin orice altă metodă, de soluția în care a fost adăugată, apoi este purificată și se urmărește comportarea radionuclidului în aceste operații. Dacă forma chimică a radionuclidului și a izotopului stabil este aceeași, izotopul radioactiv se separă împreună cu cel neradioactiv iar prin purificarea ulterioară activitatea specifică a amestecului rămâne constantă. Dacă se folosește un purtător izotopic nu trebuie să aibă loc procese de schimb izotopic între purtătorul adăugat și diferitele forme chimice posibile în care se poate găsi radionuclidul în soluție.

Dacă, spre exemplu, soluția conține sulf radioactiv care se găsește într-o formă chimică necunoscută, atunci se adaugă la soluție Na_2S, Na_2SO_3, Na_2SO_4 ca purtători, se separă ionii S^{2-}, SO_3^{2-} și SO_4^{2-} prin procedee chimice binecunoscute și se măsoară radioactivitatea fiecărei specii în parte. Se calculează apoi fracțiunea din radioactivitatea totală care revine fiecărei specii ionice astfel obținute. Dacă activitatea inițială a soluției se regăsește integral în una din formele separate înseamnă că sulful din soluția inițială se găsea în această formă chimică. Dacă însumând activitatea tuturor formelor chimice separate din soluție se obține o activitate globală mai mică decât cea a soluției inițiale, se încearcă și alte forme chimice ca purtători până când întreaga activitate a soluției inițiale se regăsește în una sau mai multe din formele chimice folosite ca purtători izotopici.

Procesele de separare a diferiților purtători adăugați pot cauza înglobarea unor mici cantități dintr-un anumit purtător în alții și de aceea, după separare, aceștia se supun unor procese repetate de purificare. Dacă prin aceasta, activitatea specifică nu se modifică înseamnă că radionuclidul din soluția inițială era într-adevăr în forma chimică respectivă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul când s-a adăugat un purtător izomorf, identitatea formei chimice a purtătorului separat din soluție cu cea a radionuclidului se confirmă dacă este respectată legea lui Hlopin. Trebuie însă subliniat faptul că uneori concluzia poate fi ambiguă deoarece numai în cazul izomorfismului de speța I, invariabilitatea coeficientului de distribuție poate fi considerată un argument în favoarea identității formelor chimice ale purtătorului folosit și respectiv radionuclidului coprecipitat cu acesta. Legea Hlopin este respectată și în cazul formării de cristale Grimm sau de cristale mixte anomale, când formele chimice ale purtătorului și microcomponentului nu sunt identice. Astfel, Pu (IV) cocristalizează cu săruri de La (III) cum ar fi $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ sau $K_3La(SO_4)_3$. Cocristalizarea respectă legea Hlopin cu toate că starea de oxidare a plutoniului diferă de cea a lantanului. În unele cazuri, tipul de cristale formate la cocristalizare poate fi stabilit din existența unei limite inferioare sau superioare de miscibilitate. Adesea însă limita inferioară nu poate fi stabilită, cum este în cazul cristalelor anomale.

Toate aceste detalii trebuie avute în vedere pentru a putea utiliza corect metoda purtătorilor izomorfi în studiul și determinarea formelor chimice reale ale radionuclizilor în soluții.

6.1.4.2 Determinarea compoziției și stabilității ionilor complecși

În prezența unor agenți complexanți în soluție, formele chimice ale ionilor substanțelor radioactive sunt determinate de constantele de stabilitate ale complecșilor ce se pot forma.

Să considerăm un radionuclid M care formează cu un ligand A, o serie de complecși de tipul MA, MA_2, ... MA_n. Fracțiunea de radionuclid α_i, care se găsește în complexul MA_i este dată de raportul dintre concentrația acestui complex în soluție și concentrația totală a radionuclidului în soluția aflată la echilibru:

$$\alpha_i = \frac{[MA_i]}{C_M} \qquad (6.16)$$

în care $C_M = \sum_{i=0}^{n} [MA_i] = [M] + [MA] + [MA_2] + ... + [MA_n]$, reprezintă suma concentrațiilor tuturor speciilor chimice ale radionuclidului atât în formă liberă, necomplexat, cât și în forme complexate.

Constantele de stabilitate ale complecșilor sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\beta_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} \quad \text{sau} \quad [MA] = \beta_1 \cdot [M][A]$$

$$\beta_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2} \quad \text{sau} \quad [MA_2] = \beta_2 \cdot [M][A]^2 \qquad (6.17)$$

.....

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} \quad \text{sau} \quad [MA_n] = \beta_n \cdot [M][A]^n$$

Dacă în expresia lui C_M se introduc concentrațiile speciilor complexe din (6.17) și apoi valoarea rezultată a lui C_M se introduce în (6.16) rezultă următoarea expresie a lui α_i:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i \cdot [A]^i}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + ... + \beta_n[A]^n} \qquad (6.18)$$

deoarece [M] se dă factor la numitor și se simplifică.

Împărțind numărătorul și numitorul expresiei (6.18) prin $[A]^i$ rezultă:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{[A]^{-i} + \beta_1[A]^{1-i} + ... + \beta_n[A]^{n-i}} \qquad (6.19)$$

sau în formă mai restrânsă:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{\sum_{n=0}^{n} \beta_n[A]^{n-i}} \qquad (6.20)$$

Odată cu creșterea concentrației ligandului [A], mărimea α_i trece printr-un maxim care corespunde la:

$$\alpha_{i(\max)} = \frac{\sqrt{\frac{b_i}{b_i + 1}}}{2 + \sqrt{\frac{b_i}{b_i + 1}}} \qquad (6.21)$$

și:

$$[M]_{(\max)} = \frac{1}{\sqrt{b_i(b_i + 1)}} \qquad (6.22)$$

în care b_i reprezintă constanta de stabilitate a primei trepte de disociere a speciei MA_i

$$b_i = \frac{[MA_i]}{[MA_{i-1}][A]} \qquad (6.23)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constantele de stabilitate pot fi determinate din studiul distribuției radionuclidului dat între apă și o fază organică în absența și în prezența (în diferite concentrații) a agentului complexant. De asemenea, aceste constante se pot obține și din studiul distribuției radionuclidului între un schimbător de ioni și o soluție ce conține agentul complexant în diferite concentrații, precum și prin alte metode adecvate. Pentru elementele care pot fi obținute în concentrații suficient de mari sunt folosite pe scară largă metodele spectrofotometrice, potențiometrice și altele.

Pentru exemplificare, în figura 6-7 este redată variația concentrațiilor diferitelor forme chimice ale protactiniului (V) în soluții fluorhidrice, în funcție de concentrația ionilor fluorură, F^-.

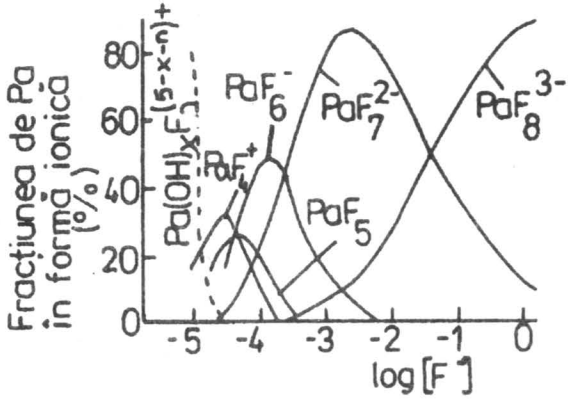


Fig. 6-7. *Variația concentrației diferitelor forme chimice ale protactiniului în soluții fluorhidrice cu tărie ionică egală cu unitatea, funcție de concentrația ionilor F^-.*

6.2 Starea izotopilor radioactivi în fază gazoasă

Încă din 1906, Marie Curie a demonstrat că izotopii radioactivi rezultați prin dezintegrarea radonului se găsesc în aer sub formă de agregate (aerosoli) capabile să precipite sub acțiunea gravitației. Aceste constatări au fost confirmate și de experiențele lui C. Chamie cu plăci fotografice expuse în aer ce conținea radon. În aceste plăci au apărut urme ale particulelor alfa în formă de stele care pot rezulta numai dacă radionuclidul alfa-radioactiv se găsește sub formă de agregate. Ulterior,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din aerul ce conținea radon au fost izolați radionuclizi prin centrifugare. Particulele de aerosoli pot fi astfel observate și cu ajutorul unui ultramicroscop. Aerosolii se formează cu probabilitate mai mare în medii gazoase ce conțin molecule polare ca HCl, vapori de apă, etc.

Radionuclizii pot fi prezentați în aer nu numai ca urmare a dezintegrării radonului dar și ca rezultat al evaporării substanțelor radioactive, distilării, încălzirii soluțiilor radioactive și altor operații fizice și chimice. De asemenea, ca urmare a unor reacții nucleare ce au loc în atmosferă, se formează substanțe care conțin ^{14}C și ^{3}H. Dezintegrările radioactive ce au loc în medii condensate pot duce de asemenea la apariția în aer a unor radionuclizi ca urmare a unor fenomene de recul. Atomii de recul sau întregi agregate conținând astfel de atomi pot trece în faza gazoasă. Acest fenomen este caracteristic mai ales radionuclizilor alfa-radioactivi cum sunt poloniul, plutoniul, americiul și alții. Din această cauză straturile subțiri de astfel de alfa-emițători pierd din activitatea lor nu numai ca urmare a dezintegrării ci și ca urmare a fenomenelor de recul. Acest proces este deosebit de intens când emițătorul se află în vid. O sursă foarte importantă de radionuclizi în atmosferă o constituie exploziile nucleare.

Așadar, substanțele radioactive pot fi prezente în fază gazoază în stare de molecule sau în formă de aerosoli.

Metodele utilizate pentru determinarea stării reale a radionuclizilor în fază gazoasă sunt aproximativ aceleași ca și cele utilizate pentru investigarea stării reale în soluții, adică ultrafiltrarea, adsorbția, difuzia, autoradiografia, metodele electrochimice, etc.

Cercetările efectuate în acest sens au arătat că aerosolii radioactivi sunt agregate de atomi sau molecule ce conțin radionuclidul și care sunt adesea înconjurate de molecule polare ale substanțelor prezente în faza gazoasă alături de radionuclid. Formarea de aerosoli poate avea loc de asemenea ca urmare a adsorbției radionuclizilor pe particule de substanțe străine existente în faza gazoasă.

Ca și în faza lichidă, particulele de aerosoli și atomii radioactivi în mediu gazos pot avea sarcini electrice datorită cărora se pot depune într-un câmp electric. Astfel, produșii de dezintegrare ai radonului (poloniu, bismut, plumb, etc.) se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formează în stare ionizată și se depun cel mai adesea la electrodul negativ al condensatorului ce creează câmpul electrostatic.

6.3 Starea izotopilor radioactivi în faza solidă

Radionuclizii rezultați în urma dezintegrărilor radioactive sau ca urmare a unei recții nucleare în fază solidă sunt încorporați în nodurile rețelei cristaline sau sunt captați în interstiții și în defectele rețelei. Unii atomi pot fi pe suprafața cristalelor sau în porii și spațiile intercristaline.

Particularitățile geochimice ale elementelor radioactive și migrarea lor în natură este în strânsă corelație cu poziția atomilor acestora în rețelele cristaline ale solidelor. În minereurile de uraniu și toriu radionuclizii ^{238}U, ^{235}U și ^{234}Th se află fixați în nodurile rețelelor cristaline ale mineralelor respective pe când radionuclizii descendenți ai acestora (izotopi ai Pa, Ac, Ra, etc.) nu sunt fixați în nodurile rețelei și din această cauză sunt mai ușor antrenați prin spălare și pot mai ușor migra.

Radionuclizii care se formează în urma unor reacții nucleare sunt în forme chimice diferite față de atomii din care s-au format și ocupă poziții diferite în rețelele solide în comparație cu aceștia.

Pentru a studia starea radionuclizilor în fază solidă aceștia sunt mai întâi trecuți în soluție iar apoi sunt studiate formele lor chimice utilizând metoda purtătorilor, cromatografia și efectul Mossbauer.

Trecerea în soluție se face în principal prin **metoda leșierii**. Ea constă în tratarea solidului cu soluții care nu dizolvă substanța de bază dar antrenează în faza lichidă acei atomi care nu sunt fixați în nodurile rețelei cristaline a solidului. Aceștia sunt izotopi ai elementelor radioactive descendente (produși ai dezintegrărilor radioactive) care sunt astfel leșiați din mineralele respective. Radionuclizii părinte vor trece în soluție numai dacă este distrusă rețeaua cristalină, adică atunci când cea mai mare parte de substanță solidă este dizolvată.

Leșierea presupune desorbția ionilor de pe suprafața cristalelor și de aceea cel mai puternic efect de leșiere îl au soluțiile apoase de acizi sau săruri ce conțin ioni hidratați cu rază mică și sarcină electrică cât mai mare. Atomii situați în interiorul cristalelor sau în spațiile capilare intercristaline migrează spre suprafața cristalului datorită difuziei în vacanțele, interstițiile sau capilarele cristalelor. Acest proces este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

puternic influențat de temperatură. Desorbția de pe suprafață depinde de concentrația ionilor elementului dislocant în soluție și decurge până la stabilirea unui echilibru.

Ca exemplu, în figura 6-8 este ilustrat procesul de leșiere a radionuclizilor din monazit cu soluție de KCl. Se constată ușor că radionuclidul descendent ThX este trecut în soluție în proporție mult mai mare decât radionuclizii părinte uraniu și toriu. Aceștia din urmă pot fi scoși din mineral numai la tratare cu soluții concentrate de acizi.

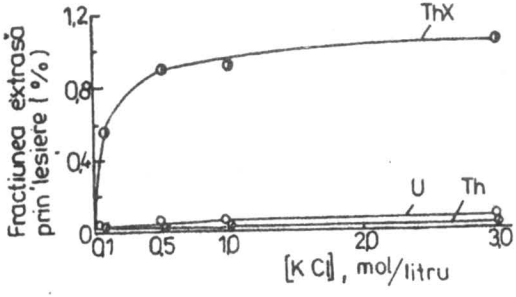


Fig. 6-8. *Leșierea U, Th și ThX din monazit cu soluție de clorură de potasiu.*

Folosirea metodei purtătorilor izotopici și izomorfi, metodă prezentată în paragraful precedent, pentru studiul stării radionuclizilor în solide, întâmpină dificultăți serioase cauzate de faptul că ea presupune trecerea mai întâi a radionuclizilor din faza solidă în soluție. În această etapă pot avea loc reacții chimice între atomii radionuclidului și moleculele solventului, precum și reacții de schimb izotopic, din care cauză nu întotdeauna este posibilă stabilirea stării reale a radionuclidului în faza solidă, înainte de a fi trecut în soluție. Cu toate acestea, în multe cazuri, dacă se iau anumite precauții care să împiedice reacțiile prin care se modifică forma chimică a radionuclidului în procesul de leșiere, metoda purtătorilor izotopici și izomorfi poate fi și este folosită pentru studiul stării radionuclizilor în soluții.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4 Efectul Mossbauer - metodă de investigare a stării radionuclizilor în solide

Metodele de studiu al stării radionuclizilor în fază solidă, prezentate în paragraful anterior, necesită trecerea acestora în soluții. Efectul Mossbauer permite stabilirea stării anumitor radionuclizi direct în fază solidă, fără a mai necesita trecerea acestora în soluții.

Acest efect are la bază adsorbția de rezonanță a cuantelor gama emise de o sursă radioactivă, de către o substanță solidă ce conține aceleași nuclee ca și cele din sursa care le emite. Dacă nucleul atomic se găsește pe un nivel energetic excitat E_r, atunci probabilitatea ca acest nucleu să fie excitat pe un oricare alt nivel energetic E, este W(E) și este dată de formula Breit-Wigner:

$$W(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E_r - E}{\frac{\Gamma}{2}} \right)^2} \qquad (6.24)$$

în care Γ este lărgimea nivelului energetic E, la semiînălțimea acestuia egală cu $\frac{\hbar}{\tau}$

unde τ este durata medie de viață a nucleului pe nivelul respectiv iar $\hbar$ este constanta lui Planck rațională $\hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi}$

Această probabilitate W(E) scade rapid cu creșterea diferenței E_r - E după cum este ilustrat în figura 6-9.

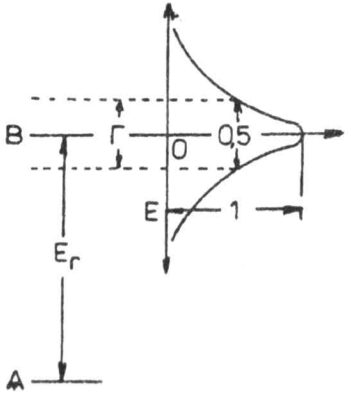


Fig. 6-9. *Diagramă care ilustrează tranzițiile unui nucleu atomic B ⟷ A și lărgimea nivelului energetic Γ.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Când un nucleu atomic trece dintr-o stare excitată în starea sa fundamentală, spectrul energetic al cuantelor γ emise este de forma celui prezentat în figura 6-10 a.

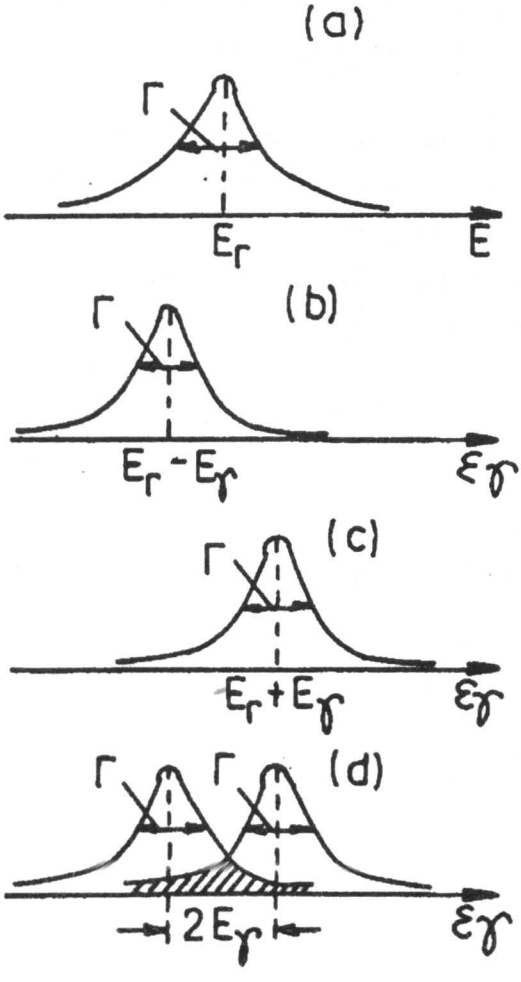


Fig. 6-10. *Spectrul energetic al a) nucleului în starea excitată B; b) cuantelor γ emise la tranziția B ⟶ A; c) cuantelor γ absorbite la tranziția A ⟶ B; d) suprapunerea spectrelor b și c (numărul de cuante γ ce pot fi absorbite de către nucleul în stare fundamentală este determinat de gradul de acoperire a picurilor).*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă nucleul sursei emițătoare nu este legat de alt nucleu, energia tranziției E_r se distribuie între energia cuantei γ, ε_γ și energia de recul a nucleului care emite cuanta γ, E_γ:

$$E_r = \varepsilon_\gamma + E_\gamma \qquad (6.25)$$

unde $E_\gamma = \frac{\varepsilon_\gamma^2}{2mc^2}$, m fiind masa nucleului de recul iar c viteza luminii în vid ($c \cong 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$).

Spectrul cuantelor γ emise de sursă are același aspect ca și spectrul energiilor de tranziție dar, datorită fenomenelor de recul este deplasat cu cantitatea E_γ înspre energiile mai joase (fig. 6-10 b). Energia cuantelor γ emise este mai mică cu cantitatea E_γ decât diferența de energie dintre nivelul respectiv și nivelul E_r . Dimpotrivă, pentru o tranziție a nucleului pe un alt nivel de energie E, cuantele γ absorbite trebuie să aibă energie cu E_γ mai mare decât diferența energetică dintre E_r și E. Așadar, spectrul cuantelor γ absorbite va fi de tipul celui din fig. 6-10 c, adică va fi deplasat cu cantitatea E_γ înspre valorile mai mari ale energiei. Pentru a se putea realiza absorbția de rezonanță a cuantelor γ este necesar ca spectrele de emisie și absorbție a cuantelor γ să aibă un anumit grad de acoperire. În figura 6-10 d, suprafața haşurată reprezintă acea parte a spectrului cuantelor gama care suferă absorbția de rezonanță. Condiția pentru absorbția de rezonanță va fi: $\Gamma > 2E_\gamma$

Datorită mișcării termice a atomilor în sursa emițătoare și în absorbantul cuantelor γ, lărgimea naturală a nivelului Γ, crește, această creștere fiind numită **extensie Doppler**. Dacă vitezele de deplasare ale atomilor au o distribuție de tip Maxwell, extensia Doppler $\overline{D}$ a lărgimii naturale Γ a spectrului cuantelor γ este dată de relația:

$$\overline{D} = 2\sqrt{\bar{\varepsilon} E_\gamma} = 2\sqrt{E_\gamma kT} \qquad (6.26)$$

unde $\bar{\varepsilon} = kT$ reprezintă energia cinetică medie a atomului emițător. Condiția de rezonanță va fi în acest caz: $\overline{D} > E_\gamma$.

Extensia Doppler este întotdeauna mai mare decât energia de recul, în cazul emiterii de cuante din domeniul vizibil, de aceea în acest domeniu rezonanța este întotdeauna observată. Cu totul altfel stau lucrurile în cazul emisiei de cuante γ care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determină energii de recul incomparabil mai mari și în consecință, condiția de rezonanță $\overline{D} > E_\gamma$ nu este nici pe departe îndeplinită în toate cazurile.

Toate aceste considerații de mai sus sunt valabile pentru cazul unor **nuclee izolate** care nu interacționează și nu sunt legate unele de altele. Dacă însă atomii sunt legați între ei într-o rețea cristalină solidă, continuă și energia de legătură a unui atom în rețea este mai mare decât energia de recul E_γ, atunci energia de recul a cuantei γ este preluată de întregul solid. Întrucât energia de recul datorată emisiei de cuantă γ este invers proporțională cu masa particulei care o emite, adică în acest caz cu masa întregului cristal solid, este evident că această energie de recul devine neglijabilă, $E_\gamma \cong 0$ și deci, $\varepsilon_\gamma \cong E_\gamma$ atât pentru emisia cât și pentru absorbția cuantelor γ. Axele maximelor din spectrele de emisie și de absorbție a cuantelor γ coincid, adică se produce absorbția de rezonanță.

În anumite cazuri energia de recul nu este preluată de cristal în ansamblul său ci determină o excitare a cristalului care o eliberează apoi sub formă de cuante de excitare colectivă a rețelei (prin emisie de fononi). În astfel de cazuri nu se mai observă rezonanță. Odată cu scăderea temperaturii probabilitatea acestui proces se micșorează și, în consecință crește probabilitatea observării absorbției de rezonanță.

Fenomenul de recul datorat radiației γ și ca urmare a căruia se poate produce absorbția sau emisia de rezonanță a cuantelor γ de către nucleele atomilor legați într-o rețea solidă, este cunoscut sub denumirea de **efect Mossbauer**. Cu cât este mai mare probabilitatea să fie excitate oscilații ale rețelei cu atât este mai mică probabilitatea producerii efectului Mossbauer. Spectroscopia de rezonanță gama (SRG) se bazează pe acest efect Mossbauer.

Spectrul de emisie și absorbție a cuantelor γ constă din două componente. Una dintre acestea este o bandă largă datorată agitației termice a atomilor (sau ionilor) în rețeaua cristalului, precum și modificării stărilor vibraționale ale atomilor din rețea în timpul emisiei sau absorbției cuantelor γ. Cealaltă componentă este o linie îngustă (fină), linia de rezonanță, care dovedește că impulsul de recul este preluat de ansamblul rețelei solide ca un întreg unitar. Un astfel de spectru este prezentat în figura 6-11.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

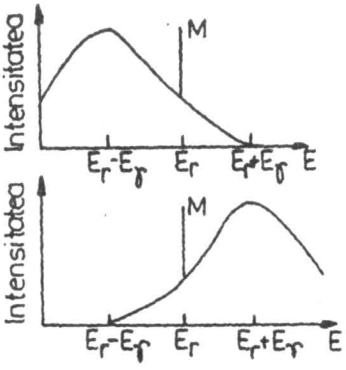


Fig. 6-11. *Cele două componente ale spectrelor de emisie (a) și absorbție (b) a cuantelor γ cu energia de 129 keV de către nucleele ^{191}Ir la 88 K. Linia de rezonanță Mossbauer M, este micșorată ca intensitate de 200 de ori.*

Întrucât valoarea raportului Γ / E_γ este de ordinul 10^{-12}, modificări oricât de mici ale condițiilor în care se produce emisia sau absorbția vor perturba rezonanța. Astfel de modificări pot fi variații ale stărilor chimice ale atomilor absorbanți în comparație cu cei emițători sau ale atomilor emițători comparativ cu cele ale absorbanților, variații ale temperaturii sau ale câmpului electric sau magnetic în care se găsesc atomii absorbanți sau cei ai sursei emițătoare.

Dacă sursa emițătoare și absorbantul sunt în stări diferite, atunci absorbția de rezonanță poate fi obținută printr-**o deplasare relativă a sursei față de absorbant** cu o viteză $v = c \cdot \Gamma / E_\gamma$ (unde c este viteza luminii). Valoarea acestei viteze este de ordinul milimetrilor pe secundă până la câțiva centimetri pe secundă, funcție de energia cuantelor γ și de lărgimea Γ a nivelului energetic. Când sursa se deplasează către absorbant, energia cuantelor γ va fi egală cu $\varepsilon_\gamma(1 + v/c)$ iar dacă deplasarea se face în sens invers, sursa se îndepărtează de absorbant, atunci energia cuantelor va fi $\varepsilon_\gamma(1 - v/c)$.

Schema unei instalații pentru obținerea spectrelor Mossbauer este prezentată în figura 6-12.

Dispozitivul constă dintr-o sursă mobilă de radiații γ, un absorbant și un detector-numărător de radiații γ, de obicei un spectrometru gama. Spectrul Mossbauer care se obține constă **în înregistrarea vitezei de numărare a cuantelor γ care trec prin absorbant, în funcție de viteza de deplasare a sursei de radiație γ în raport cu absorbantul.** Spectrul este rezultatul a trei componente: deplasarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chimică (sau deplasare izomeră), scindarea hiperfină cvadrupolară (efectul Stark) și scindarea hiperfină magnetică (efectul Zeeman).

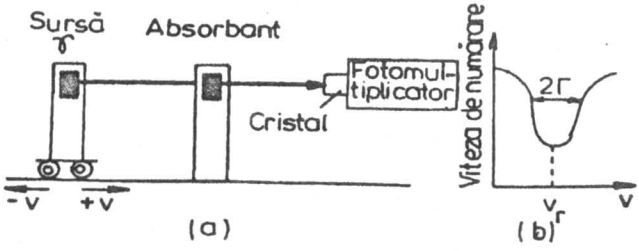


Fig. 6-12. *Dispozitiv pentru obținerea spectrelor de absorbție Mossbauer. a) schema instalației b) aspectul celui mai simplu spectru care se obține*

Deplasarea chimică sau deplasarea izomeră se mai numește și shift chimic și este determinată de variația densității electronice în jurul nucleelor absorbantului față de emițător sau invers, ca urmare a căreia maximul de rezonanță al spectrului Mossbauer se obține la o anumită viteză de deplasare a sursei față de absorbant. Mărimea deplasării chimice este dată de relația:

$$\delta_x = \frac{2}{5} \cdot \pi \cdot Z^2 \cdot e(R_B^2 - R_A^2)\{[\psi^2(0)]_{abs} - [\psi^2(0)]_{emit}\} \qquad (6.27)$$

în care:

e - sarcina electronului;

R_B și R_A - razele nucleului în stare excitată și respectiv fundamentală;

$[\psi^2(0)]$ - funcția densității electronice în jurul nucleului, contribuția majoră având-o electronii de tip s.

Z - numărul de protoni din nucleul atomic (numărul atomic)

Deplasarea chimică se observă așadar atunci când sursa și absorbantul sunt compuși chimici diferiți ai aceluiași izotop. Fiecare compus chimic al unui anumit element este caracterizat de deplasarea sa chimică proprie. Spre exemplu, în figura 6-13 sunt prezentate aceste deplasări chimice pentru câțiva compuși ai staniului.

Mărimea acestor deplasări chimice (exprimată în unități de viteză de deplasare a sursei în raport cu absorbantul, de obicei în mm/s) este puternic influențată de natura legăturilor chimice din compușii respectivi. Astfel, în seria halogenurilor de staniu, deplasarea chimică scade cu creșterea carcaterului parțial

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ionic al legăturilor staniu-halogen, adică scade de la SnI_4 la SnF_4, scăderea fiind practic liniară, după cum se poate ușor observa și din figura 6-14.

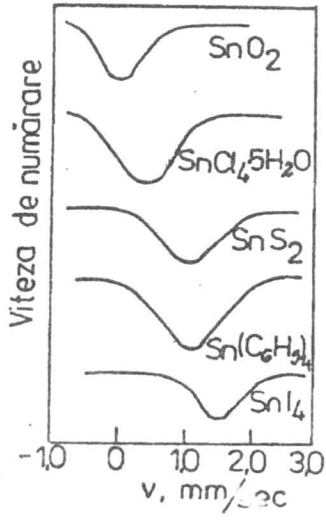


Fig. 6-13. *Deplasările chimice în spectrele Mossbauer ale unor compuși ai staniului*

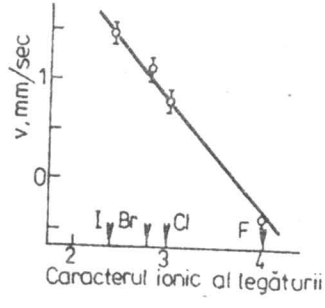


Fig. 6-14. *Dependența deplasării chimice de caracterul parțial ionic al legăturilor Sn-halogen în seria halogenurilor de staniu (IV)*

În afară de deplasarea chimică prezentată până acum, mai poate avea loc și o altă deplasare cauzată de efectul Doppler de ordinul al doilea care se asociază de obicei cu mișcarea de vibrație a atomilor în rețea:

$$\delta_D = \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}E_\gamma = \frac{\overline{E}_k}{mc^2} \qquad (6.28)$$

unde $\overline{E}_k$ reprezintă energia cinetică medie a atomilor Mossbauer din rețeaua sursei emițătoare de cuante γ.

Dacă sursa și absorbantul sunt în aceeași formă chimică și au aceeași temperatură, atunci deplasarea Doppler este aceeași atât în sursă cât și în absorbant și, în consecință, în spectru nu se va observa nici o deplasare. În cazul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unor forme chimice diferite ale sursei și absorbantului, sau la temperaturi diferite ale acestora, peste deplasarea chimică se suprapune și deplasarea suplimentară Doppler a liniei de rezonanță din spectrul Mossbauer.

Scindarea hiperfină cvadrupolară sau efectul Stark este determinată de interacția dintre momentul nuclear de cvadrupol și un câmp electric neomogen care duce la scindarea nivelelor energetice excitate ale nucleului și la apariția în spectrul Mossbauer a două minime, în cazul compușilor nesimetrici (fig. 6-15)

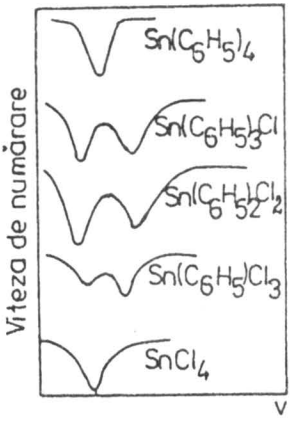


Fig. 6-15. *Deplasarea chimică și scindarea hiperfină cvadrupolară în compuși ai staniului cu structură moleculară simetrică și nesimetrică.*

Distanța dintre nivelele scindate (în eV) este dată de relația:

$$\Delta = eQq\frac{3m^2 - j(j+1)}{4j(2j-1)} \qquad (6.29)$$

în care: e - sarcina electronului

Q - momentul nuclear de cvadrupol

q - gradientul câmpului electric care produce scindarea

m - numărul cuantic magnetic

j - spinul nuclear

Densitatea electronică ce înconjoară nucleul atomic și simetria acesteia influențează mărimea scindării hiperfine cvadrupolare și ca urmare, această scindare dă seama de caracterul parțial ionic al legăturilor chimice și de simetria dispunerii electronilor în jurul nucleului. Astfel, în compușii de tipul SnX_4, de exemplu, nu se constată o scindare hiperfină cvadrupolară, pe când în compuși de tipul SnR_iX_{4-i},

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

simetria sferică a densității electronice din jurul nucleului este perturbată și în spectru va apărea scindarea respectivă. (fig. 6-15).

Scindarea hiperfină magnetică se caracterizează printr-o dependență ceva mai complicată a deplasării de câmpurile magnetice care acționează asupra nucleelor.

Când efectul Mossbauer este utilizat pentru determinarea stării radionuclizilor în fază solidă, experiența se face astfel: emițătorul γ se obține printr-o transformare nucleară adecvată, realizată în faza solidă. De exemplu, nucleele ^{119m}Sn se obțin prin iradierea cu neutroni a ^{118}Sn în forma chimică studiată. Radiația γ de la sursa astfel obținută este trecută prin diverși compuși chimici ai aceluiași element. Se măsoară cu un spectrometru gama intensitatea radiației γ transmise prin absorbant funcție de viteza de deplasare a sursei în raport cu absorbantul și se stabilește astfel viteza de deplasare la care are loc absorbția de rezonanță, adică minimul intensității fascicolului de radiație transmis prin absorbant. Din poziția absorbției de rezonanță se poate stabili forma chimică a radionuclidului, starea sa de oxidare, sarcina electrică și poziția sa în rețeaua cristalină a solidului. Pe această cale se pot obține deci informații referitoare la starea radionuclizilor în solide, de exemplu, după o transformare nucleară. În figura 6-16 a este prezentat spectrul Mossbauer al unei surse obținute prin iradierea $^{118}SnO_2$ cu neutroni în reactorul nuclear, folosind SnO_2 neiradiat ca absorbant. Spectrul nu este simetric și este o combinație a spectrelor câtorva compuși existenți în sursa de cuante γ. Principalul pic de rezonanță, obținut pentru viteză nulă de deplasare a sursei, corespunde emisiei de cuante gama de către ^{119m}Sn care se găsește în forma chimică $^{119m}SnO_2$ iar picul suplimentar apare la viteza de 2,8 $mm \cdot s^{-1}$ și indică faptul că în SnO_2 iradiat se formează și SnO și Sn metalic ale căror absorbții de rezonanță corespund acestei viteze.

Dacă sursa este ^{118}SnO iradiat în reactor cu neutroni, iar absorbantul este SnO_2 neiradiat, atunci maximul de absorbție cel mai pronunțat (fig. 6-16 b) se obține la viteze de 2,8 $mm \cdot s^{-1}$ și corespunde absorbției de rezonanță a cuantelor $\cdot\gamma$ de către ^{119m}Sn în forma chimică ^{119m}SnO, iar picul suplimentar obținut la viteză nulă se datorește formării de $^{119m}SnO_2$ în proba iradiată de SnO.

Aceste spectre Mossbauer pot fi interpretate nu numai calitativ ci și cantitativ prin măsurarea ariilor corespunzătoare picurilor de rezonanță. În felul acesta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spectroscopia Mossbauer este una din cele mai importante metode de studiu al stării chimice a radionuclizilor formați ca urmare a unor transformări nucleare în fază solidă.

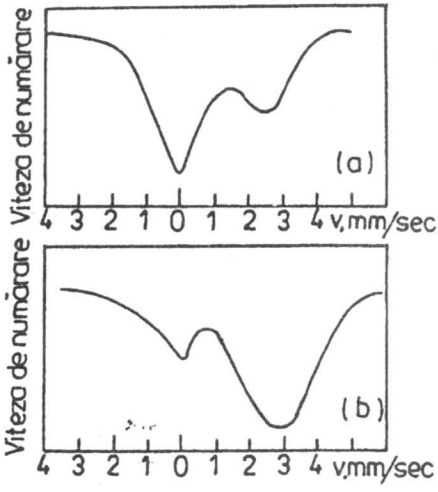


Fig. 6-16. *Spectre Mossbauer: a) pentru o sursă preparată prin iradierea SnO_2 cu neutroni în reactorul nuclear și absorbant SnO_2 neiradiat; b) pentru o sursă preparată prin iradierea SnO cu neutroni în reactorul nuclear și absorbant SnO_2 neiradiat;*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 7

SCHIMBUL IZOTOPIC

7.1 Definiție. Exemple de reacții de schimb izotopic

Posibilitatea existenței unui schimb de atomi ai aceluiași element între forme chimice diferite ce conțin acest element, a fost sugerată pentru prima dată de D.I. Mendeleev încă din 1886. Acesta aprecia că dacă se consideră două specii chimice AB și respectiv AB_1, care sunt în contact direct între ele, atunci atomii A din prima specie pot trece în a doua și invers. La compoziție chimică invariabilă a sistemului, există totuși un schimb al atomilor de aceeași speță între particule diferite ce conțin acești atomi. În perioada respectivă nu puteau fi obținute dovezi experimentale în sprijinul acestei afirmații. Odată cu descoperirea radioactivității și a existenței izotopilor (atât radioactivi cât și stabili) a apărut însă posibilitatea "marcării" atomilor ce intră în componența particulelor participante la schimb și, prin aceasta, punerea în evidență a procesului de schimb care a căpătat denumirea de **schimb izotopic**. Utilizarea izotopilor radioactivi și stabili în studiul comportării unui anumit element în diferite procese chimice sau fizice, inclusiv în studiul proceselor de schimb izotopic, este posibilă deoarece proprietățile chimice ale unui izotop dat sunt practic identice cu cele ale amesteculuiu natural de izotopi ai elementului respectiv. Această identitate a proprietăților este totuși o aproximare care este suficient de riguroasă numai în cazul în care diferențele relative între masele izotopilor respectivi sunt mici, cu alte cuvinte atunci când avem de a face cu izotopi ai elementelor cu mase atomice medii și mari. În cazul elementelor foarte ușoare, în particular al hidrogenului, proprietățile diferiților izotopi pot diferi substanțial, adică efectele izotopice sunt importante și nu pot fi neglijate.

Primele dovezi experimentale ale existenței schimbului izotopic au fost obținute de G. Hevesy și L. Zechmeister în 1920. Folosind pentru marcare izotopul natural al plumbului, RaD ($^{210}_{82}Pb$) ei au dovedit existența schimbului izotopic între clorură de plumb și azotat de plumb precum și între acetatul de plumb divalent și acetatul de plumb tetravalent. Cercetările ulterioare în acest domeniu au luat o amploare deosebită după descoperirea radioactivității artificiale. În prezent, datorită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

perfecționării continue și accesibilității din ce în ce mai largi a spectrometrelor de masă, se fac numeroase studii de schimb izotopic folosind ca trasori izotopi stabili ai diferitelor elemente.

Trebuie făcută distincția între schimbul izotopic în sisteme omogene și cel în sisteme eterogene. Dacă primul are loc într-o singură fază, cel de-al doilea se produce între faze diferite și implică un transfer de masă prin interfața dintre faze.

Rezultă deci că noțiunea de **schimb izotopic** include fenomene de redistribuire a izotopilor care au loc ca urmare a unor procese diverse, ce decurg cu mecanisme diferite. În anumite cazuri acesta este rezultatul unui transfer de electroni, în altele, al unui transfer de atomi, radicali simpli sau radicali complecși, transpoziții intramoleculare, etc., cu scindarea unor legături și formarea altora. Adesea, schimbul izotopic al unui anumit element poate avea loc ca urmare a unor reacții chimice obișnuite ale elementului respectiv. De asemenea, se cunosc cazuri de schimb izotopic care nu este însoțit de scindarea sau formarea de legături chimice și care are la bază procese pur fizice cum ar fi: evaporarea, recristalizarea, etc.

Diversitatea mare a fenomenelor care pot duce la o redistribuire a izotopilor și multitudinea de mecanisme ale acestora fac dificilă o definire riguroasă și atotcuprinzătoare a schimbului izotopic. Majoritatea definițiilor întâlnite în literatura de specialitate cuprind numai anumite tipuri de schimb izotopic. O definiție cu caracter mai general ar putea fi următoarea:

Se numește schimb izotopic orice proces care nu duce la modificări obișnuite chimice sau fizico-chimice în sistemul respectiv dar are ca rezultat o redistribuire a izotopilor unuia sau mai multor elemente între diferite specii chimice, între faze diferite ale sistemului sau în interiorul moleculelor aceleiași specii chimice din sistem.

Sensul acestei definiții poate fi înțeles mai clar pe baza câtorva exemple de procese chimice și fizice care constituie procese de schimb izotopic.

1. Schimbul izotopic al plumbului între $PbCl_2$ și $Pb(NO_3)_2$ a fost prima reacție de acest gen studiată experimental. În soluția de azotat de plumb marcată cu $^{212}_{82}Pb$ (pentru simplitate atomul marcat va fi notat în cele ce urmează cu un asterisc: $Pb^*(NO_3)_2$) se introduc cristale neactive de $PbCl_2$ și apoi sistemul se încălzește până

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la dizolvarea completă a cristalelor. Prin răcire se precipită din nou clorura de plumb care se dovedește a fi radioactivă, având loc reacția de schimb:

$$PbCl_2 + Pb^*(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^*Cl_2 + Pb(NO_3)_2$$

Are loc așadar o redistribuire a ionilor de plumb radioactivi între cele două forme chimice din sistem.

2. Schimbul izotopic al fierului între clorura feroasă și clorura ferică poate fi urmărit folosind ca trasor radioactiv radionuclidul $^{59}_{26}Fe$. Într-o soluție acidă de Fe^*Cl_2 se introduce o altă soluție neactivă de $FeCl_3$ iar după câteva minute se extrage clorura ferică cu diizopropileter și se constată că aceasta a devenit activă, deci a avut loc schimbul:

$$FeCl_3 + Fe^*Cl_2 \rightleftharpoons Fe^*Cl_3 + FeCl_2$$

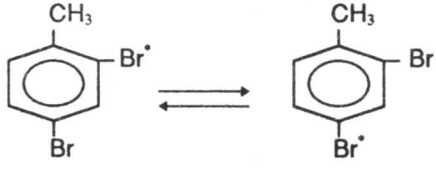
În acest caz se produce de fapt un schimb de electroni între ionii de fier în cele două trepte de valență (schimb izotopic prin transfer de electroni). Astfel de procese de schimb se constată și în numeroase combinații complexe cum ar fi: $[Fe^*(CN)_6]^{3-}$ și $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $Mn^*O_4^-$ și MnO_4^{2-}; $[Mo^*(CN)_8]^{3-}$ și $[Mo(CN)_8]^{4-}$; $[Ir^*Cl_6]^{2-}$ și $[IrCl_6]^{3-}$, etc. Deoarece, în asemenea cazuri nu au loc deplasări de atomi, radicali sau ioni, schimbul poate fi urmărit atât prin marcarea ionului central cât și prin marcarea liganzilor din combinația complexă.

3. Schimbul izotopic al carbonului în compuși organometalici poate fi exemplificat prin următorul exemplu:

$$C_6^*H_5HgBr + Hg(C_6H_5)_2 \rightleftharpoons C_6H_5HgBr + Hg(C_6^*H_5)_2$$

care se poate ușor realiza în soluții de piridină sau dioxan. Schimbul izotopic are loc ca urmare a unui transfer de radicali fenil de la o specie chimică la cealaltă.

4. Schimbul izotopic al bromului în 2,4-dibromtoluen este un schimb intramolecular al atomilor de brom din poziții diferite în raport cu gruparea metil:



5. Schimbul izotopic al bromului între cristale de bromură de argint și brom lichid, este un exemplu de schimb eterogen solid-lichid.

$$AgBr_{(s)} + \frac{1}{2}Br^*_{2(l)} \rightleftharpoons AgBr^*_{(s)} + \frac{1}{2}Br_{2(l)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. Un schimb izotopic eterogen de tipul solid-gaz îl constituie schimbul dintre cristalele de iodură de argint și iod gazos:

$$AgI_{(s)} + \frac{1}{2}I^{*}_{2(g)} \rightleftharpoons AgI^{*}_{(s)} + \frac{1}{2}I_{2(g)}$$

7. Schimbul izotopic dintre dioxidul de carbon gazos și carbonatul de bariu este tot un schimb eterogen solid-gaz care are loc numai în prezența vaporilor de apă:

$$CO_{2(g)} + Ba^{*}CO_{3(s)} \rightleftharpoons {}^{*}CO_{2(g)} + BaCO_{3(s)}$$

O probă de $Ba^{*}CO_3$ lăsată în aer umed poate pierde o parte din radioactivitatea sa ca urmare a schimbului izotopic cu dioxidul de carbon din atmosferă.

8. Un schimb izotopic în fază gazoasă are loc, de exemplu, între acidul clorhidric și clorura de metil și poate fi urmărit folosind izotopul radioactiv $^{36}_{17}Cl$ ca trasor:

$$HCl^{*}_{(g)} + CH_3Cl_{(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + CH_3Cl^{*}_{(g)}$$

Aceste câteva exemple nu epuizează nici pe departe toate procesele de schimb izotopic care pot fi întâlnite în practică dar, ilustrează în bună măsură varietatea și complexitatea acestor procese și a mecanismelor care stau la baza lor.

7.2 Constantă de echilibru. Coeficient de schimb. Grad de schimb

Reacțiile de schimb izotopic sunt reacții reversibile care duc în final la o stare de echilibru ce poate fi caracterizată din punct de vedere cantitativ, printr-o constantă de echilibru. K și un coeficient de schimb, α.

Pentru o reacție de schimb izotopic de forma generală:

$$AX^{*} + BX \rightleftharpoons AX + BX^{*} \qquad (7.1)$$

expresia constantei de echilibru este:

$$K = \frac{[AX]\cdot[BX^{*}]}{[AX^{*}]\cdot[BX]} \qquad (7.2)$$

în care [AX] și [BX] reprezintă concentrațiile, de obicei molare, ale speciilor chimice respective.

Se numește coeficient de schimb, α, mărimea definită prin relația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha = \frac{\frac{[BX^*]}{[BX]}}{\frac{[AX^*]}{[AX]}} \qquad (7.3)$$

Acest parametru ce caracterizează şi el starea de echilibru, are o deosebită importanţă practică pentru calculul numărului de **talere teoretice** ale coloanelor utilizate în procesele tehnologice de separare a izotopilor bazate pe schimbul izotopic.

Pentru reacţiile de schimb de tipul (7.1) în care toţi coeficienţii stoichiometrici sunt egali cu unitatea, se observă uşor identitatea dintre constanta de echilibru şi coeficientul de schimb: $\alpha = K$. În cazul reacţiilor mai complexe de forma generală:

$$mAX_n^* + nBX_m \rightleftarrows mAX_n + nBX_m^* \qquad (7.4)$$

în care m şi n nu sunt identici şi diferă de unitate, coeficientul de schimb diferă de constanta de echilibru:

$$K = \frac{[AX_n]^m \cdot [BX_m^*]^n}{[AX_n^*]^m \cdot [BX_m]^n} \qquad (7.5)$$

iar $\alpha = \frac{[BX_m^*]}{[BX_m]} \cdot \frac{[AX_n^*]}{[AX_n]}$ (7.6)

Aşadar în cazul general $\alpha \neq K$.

Dacă notăm cu a şi b concentraţiile globale ale speciilor chimice AX şi respectiv BX:

$$[AX] + [AX^*] = a$$

$$[BX] + [BX^*] = b \qquad (7.7)$$

şi introducem activităţile specifice molare, S_A şi respectiv S_B, acestea se definesc prin relaţiile:

$$S_A = \frac{[AX^*]}{a} \text{ şi } S_B = \frac{[BX^*]}{b} \qquad (7.8)$$

De aici, rezultă:

$$[AX^*] = aS_A \text{ şi } [BX^*] = bS_B \qquad (7.9)$$

Din (7.7) şi (7.9) se obţine:

$$[AX] = a - [AX^*] = a - aS_A = a(1 - S_A)$$

$$[BX] = b - [BX^*] = b - bS_B = b(1 - S_B) \qquad (7.10)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducând concentrațiile speciilor chimice din (7.9) și (7.10) în expresia gradului de schimb (7.3) rezultă:

$$\alpha = \frac{bS_B}{b(1-S_B)} \cdot \frac{a(1-S_A)}{aS_A}, \text{ adică } \alpha = \frac{S_B(1-S_A)}{S_A(1-S_B)} \qquad (7.11)$$

care reprezintă coeficientul de schimb exprimat prin activitățile specifice ale celor două specii chimice participante la schimb.

Dacă în momentul inițial atomii marcați X^* se găsesc numai în forma chimică AX, atunci pentru reacții simple de tipul (7.1) conservarea activității totale din sistem se scrie:

$$aS_{A_0} = aS_A + bS_B = aS_{A_\infty} + bS_{B_\infty} \qquad (7.12)$$

în care indicele **zero** simbolizează momentul inițial al reacției iar indicele **infinit** reprezintă starea de echilibru. Exprimând pe S_B din prima egalitate (7.12) avem:

$$S_B = \frac{a(S_{A_0} - S_A)}{b}$$

și înlocuindu-l în expresia lui α din (7.11) se obține:

$$\alpha = \frac{\frac{a}{b}(S_{A_0} - S_A)(1-S_A)}{S_A[1-\frac{a}{b}(S_{A_0} - S_A)]}$$

Pentru simplificarea acestei expresii este mai convenabil să se exprime inversul coeficientului de schimb, $\frac{1}{\alpha}$:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{S_A[1-\frac{a}{b}(S_{A_0} - S_A)]}{\frac{a}{b}(S_{A_0} - S_A)(1-S_A)} = \frac{S_A}{\frac{a}{b}(S_{A_0} - S_A)(1-S_A)} - \frac{S_A}{1-S_A}$$

Dând factor comun raportul $\frac{S_A}{1-S_A}$ rezultă:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{S_A}{1-S_A}\left[\frac{b}{a(S_{A_0} - S_A)} - 1\right] \qquad (7.13)$$

care reprezintă coeficientul de schimb exprimat numai prin activitatea specifică a speciei chimice inițial active. În cazul cel mai frecvent întâlnit în practică, cel al utilizării unor izotopi radioactivi în ultramicroconcentrații, $S_{A_0} << 1$ și $S_A << 1$ și deci S_A din numitorul expresiei (7.13) poate fi neglijat în comparație cu unitatea iar primul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

termen din paranteză este mult mai mare ca unitatea care poate fi astfel neglijată. Rezultă în acest caz o expresie mult simplificată a coeficientului de schimb funcție de activitatea specifică a speciei chimice inițial active:

$$\frac{1}{\alpha} \cong \frac{b}{a} \cdot \frac{S_A}{S_{A_0} - S_A} \tag{7.14}$$

Pentru reacții de schimb izotopic mai complexe, de forma (7.4), conservarea activității totale din sistem se scrie:

$$naS_{A_0} = naS_A + mbS_B = naS_{A_\infty} + mbS_{B_\infty} \tag{7.15}$$

În acest caz în expresiile (7.13) și (7.14) concentrația totală a speciei AX_n trebuie multiplicată cu n iar cea a speciei BX_m cu m. Se obține astfel, pentru cazul general:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{S_A}{1 - S_A}\left[\frac{mb}{na} \cdot \frac{1}{S_{A_0} - S_A} - 1\right] \tag{7.16}$$

și:

$$\frac{1}{\alpha} \cong \frac{mb}{na} \cdot \frac{S_A}{S_{A_0} - S_A} \tag{7.17}$$

Măsura în care reacția de schimb izotopic se apropie de starea de echilibru este reflectată de parametrul numit **grad de schimb** sau **fracție de schimb** și notat de obicei cu F, care se definește prin relațiile:

$$F = \frac{S_{A_0} - S_A}{S_{A_0} - S_{A_\infty}} = \frac{S_B - S_{B_0}}{S_{B_\infty} - S_{B_0}} \tag{7.18}$$

În cazul în care în momentul inițial numai specia chimică AX este activă ($S_{B_0} = 0$) atunci gradul de schimb se exprimă cel mai comod prin relația:

$$F = \frac{S_B}{S_{B_\infty}} \tag{7.19}$$

adică gradul de schimb la un moment dat de timp, este raportul dintre activitatea specifică în acel moment de timp a speciei chimice inițial inactive și activitatea acestei specii la stabilirea echilibrului.

Gradul de schimb este o caracteristică esențială a reacțiilor de schimb izotopic. Determinând experimental valoarea acestuia, ne dăm seama cât de aproape sau cât de departe se află sistemul respectiv de starea de echilibru. Este evident că F variază între limitele F=0 (în momentul inițial) și F=1 (la stabilirea echilibrului de schimb). Evoluția în timp a valorii gradului de schimb reflectă viteza reacției de schimb izotopic. De aceea, în studiul acestor reacții, de obicei se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

măsoară activitatea specifică a speciei chimice inițial neactive la diferite momente de timp și la echilibru și apoi se exprimă dependența de timp a gradului de schimb care, în cazul general, este exponențială. Din această dependență, așa cum vom vedea ceva mai departe, se pot obține parametrii cinetici ai reacției de schimb izotopic care permit apoi obținerea de informații referitoare la mecanismul reacției, la structura speciilor chimice participante la schimb, natura legăturilor chimice implicate în procesul de schimb, etc.

7.3 Termodinamica proceselor de schimb izotopic

7.3.1 Aproximația identității proprietăților termodinamice ale izotopilor

7.3.1.1 Cauza care determină schimbul izotopic

Să considerăm pentru început un caz ideal de schimb izotopic presupunând o identitate perfectă a tuturor proprietăților izotopilor elementului chimic studiat, și să vedem care este fundamentarea termodinamică a reacției de schimb izotopic în acest caz.

Se știe că orice proces spontan se desfășoară în sensul în care are loc o micșorare a energiei libere a sistemului. În cazul când procesul are loc la presiune constantă, se are în vedere energia liberă Gibbs:

$$G = H - TS \qquad (7.20)$$

unde H este entalpia sistemului, S - entropia iar T - temperatura absolută.

Dacă proprietățile izotopilor elementului dat sunt identice, atunci entalpia sistemului nu depinde de distribuția izotopilor în sistem. Deci, pentru ca schimbul izotopic să aibă loc este necesară scăderea energiei libere G pe seama creșterii entropiei S în condiții izobar-izoterme. (p = const. și T = const.)

Presupunem două stări ale sistemului, diferite de starea de echilibru și starea "2" mai apropiată de starea de echilibru decât starea "1". Energiile libere respective vor fi:

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \text{și} \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

Evoluția spontană a sistemului va fi de la starea "1" la starea "2" iar variația de energie liberă ΔG are expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

Din identitatea proprietăților izotopilor rezultă $H_2 = H_1$, deci:

$$\Delta G = -T(S_2 - S_1) = -T\Delta S \qquad (7.21)$$

Procesul fiind spontan este necesar ca $\Delta G < 0$, ceea ce înseamnă $\Delta S > 0$, adică $S_2 > S_1$. Așadar schimbul izotopic este însoțit de creșterea entropiei sistemului care va atinge valoarea sa maximă la realizarea echilibrului de repartiție. Acesta se atinge atunci când distribuția izotopilor între diferitele specii chimice și diferitele faze ale sistemului corespunde stării de probabilitate maximă, adică **distribuției uniforme** a izotopilor în sistem. Valoarea maximă a entropiei corespuncde și valorii maxime a produsului TS și, după cum rezultă din (7.20), **valorii minime a energiei libere**, G.

Prin urmare, cauza care determină procesele de schimb izotopic în sisteme ideale este creșterea entropiei sistemului la distribuirea izotopilor între diferitele specii chimice din sistem și diferitele faze ale sistemului sau în interiorul speciilor chimice respective. În acest caz, singura stare stabilă din punct de vedere termodinamic este acea stare în care toate speciile chimice și toate fazele din sistem au aceeași compoziție izotopică.

Considerând cazul cel mai simplu al schimbului izotopic între două specii chimice în sistem omogen (o singură fază), să arătăm că valoarea maximă a entropiei sistemului și deci valoarea minimă a energiei libere se realizează la o distribuție uniformă a izotopilor între cele două specii chimice.

Fie deci un sistem omogen format din două specii chimice independente AX și BX care conțin elementul X format din doi izotopi. Acest element participant la schimb conține a atomi ai unui izotop și b atomi ai celuilalt izotop al său, adică *numărul total de atomi care pot participa la schimbul izotopic este (a+b).* Presupunem mai departe că specia chimică AX conține $(\alpha+\beta)=n$ atomi ai elementului X, care pot participa la schimb (α atomi ai primului izotop și β atomi ai celuilalt izotop) Dacă speciile chimice AX și BX pot interacționa, se poate stabili compoziția izotopică a elementului X în fiecare dintre aceste specii chimice și în orice moment de timp, t. În momentul când apare posibilitatea de interacțiune începe și procesul de redistribuire a izotopilor care duce la micșorarea energiei libere a sistemului până la atingerea stării de minim al acesteia și în același timp duce la creșterea entropiei care va tinde spre valoarea maximă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se știe că entropia unui sistem este determinată de probabilitatea termodinamică, W a sistemului conform relației lui Boltzmann:

$$S = k \ln W \tag{7.22}$$

în care k este constanta lui Boltzmann (k= $1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ $J \cdot K^{-1}$).

Probabilitatea termodinamică, W a sistemului reprezintă numărul de microstări prin intermediul cărora se poate realiza o macrostare dată a sistemului.

Să demonstrăm că valoarea maximă a probabilității termodinamice a sistemului și deci maximul entropiei acestuia, se realizează dacă este îndeplinită condiția de echirepartiție a izotopilor:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{a}{b} \tag{7.23}$$

Pentru simplitate să ne imaginăm un sistem format din (a+b) coșulețe numerotate în care se găsesc distribuite după o anumită lege de distribuție, a bile albe și b bile negre, din care trebuie să extragem n=(α+β) bile. Să exprimăm probabilitatea ca între cele n bile extrase α să fie albe și β să fie negre. Această probabilitate este dată de raportul dintre numărul y de cazuri favorabile și numărul total z de cazuri posibile la extragerea celor (α+β) bile din totalul de (a+b) posibile:

$$W = \frac{y}{z} = \frac{C_a^{\alpha} \cdot C_b^{\beta}}{C_{(a+b)}^{(\alpha+\beta)}} \tag{7.24}$$

Folosind expresia matematică a numărului de combinări de p elemente luate câte q avem:

$$C_a^{\alpha} = \frac{a(a-1)(a-2).....[a-(\alpha-1)]}{\alpha!}$$

$$C_b^{\beta} = \frac{b(b-1)(b-2).....[b-(\beta-1)]}{\beta!} \tag{7.25}$$

$$C_{(a+b)}^{(\alpha+\beta)} = \frac{(a+b)(a+b-1)(a+b-2).....[(a+b)-(\alpha+\beta-1)]}{(\alpha+\beta)!}$$

Introducând aceste expresii în (7.24) avem:

$$W = \frac{a(a-1)(a-2).....[a-(\alpha-1)] \cdot b(b-1)(b-2).....[b-(\beta-1)]}{(a+b)(a+b-1)(a+b-2).....[(a+b)-(\alpha+\beta-1)]} \cdot \frac{(\alpha+\beta)!}{\alpha!\beta!} \tag{7.26}$$

Înmulțind numărătorul și numitorul relației (7.26) cu expresia:

$$(a-\alpha)!(b-\beta)!(a+b-\alpha-\beta)!$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

după regruparea convenabilă a factorilor se obține:

$$W = \frac{a!b!(\alpha+\beta)![a+b-(\alpha+\beta)]!}{\alpha!\beta!(a+b)!(a-\alpha)!(b-\beta)!} \qquad (7.27)$$

Prin logaritmare această expresie devine:

$$\ln W = -\ln(a-\alpha)! - \ln(b-\beta)! - \ln\alpha! - \ln\beta! + const \qquad (7.28)$$

deoarece a, b și suma (α+β)=n sunt constante pentru sistemul dat.

Înlocuind în relația (7.28) pe β=n-α rezultă:

$$\ln W = -[\ln(a-\alpha)! + \ln(b-n+\alpha)! + \ln\alpha! + \ln(n-\alpha)!] + const \qquad (7.29)$$

Eliminând factorialele cu ajutorul formulei lui Stirling și apoi derivând în raport cu variabila α vom avea:

$$\frac{d\ln W}{d\alpha} = \ln(a-\alpha) - \ln(b-n+\alpha) - \ln\alpha + \ln(n-\alpha)$$

iar condiția de maxim a probabilității termodinamice se obține anulând această derivată:

$$\ln\frac{(a-\alpha)(n-\alpha)}{\alpha(b-n+\alpha)} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{(a-\alpha)(n-\alpha)}{\alpha(b-n+\alpha)} = 1 \qquad (7.30)$$

Înlocuind acum pe n=α+β, relația (7.30) devine:

$$\frac{(a-\alpha)\beta}{\alpha(b-\beta)} = 1 \quad \text{sau} \quad a\beta - \alpha\beta = \alpha b - \alpha\beta$$

din care rezultă imediat: $\beta \cdot a = \alpha \cdot b$ sau $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$ (7.31)

Prin urmare, în cazul unui schimb izotopic ideal într-un sistem omogen care conține două specii chimice participante la schimb, AX și BX, maximul entropiei sau minimul energiei libere se realizează în cazul unei distribuții uniforme a izotopilor, adică atunci când speciile chimice respective au aceeași compoziție izotopică. Aceasta reprezintă starea de echilibru termodinamic a sistemului, la ceilalți parametri constanți.

Se poate arăta că această condiție rămâne valabilă și pentru sisteme mai complicate atât omogene cât și eterogene.Toate aceste considerente rămân valabile nu numai pentru distribuția izotopilor între specii chimice sau faze diferite ci și în interiorul speciilor chimice respective. Pentru anumiți componenți ai sistemului care conțin în moleculele lor atomi ai elementului participant la schimb în stări de oxidare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diferite sau în poziții structurale neechivalente, compoziția izotopică a elementului respectiv în oricare stare de oxidare sau poziție structurală, trebuie să fie aceeași.

Menționăm că realizarea distribuției uniforme a izotopilor între diferite specii chimice, faze diferite ale sistemului sau poziții structurale neechivalente, poate avea loc cu viteze diferite. Așa de exemplu, în cazul schimbului izotopic al bromului între bromură de potasiu și bromură de m-brombenzil se realizează ușor echidistribuția bromului radioactiv între NaBr și gruparea $-CH_2Br$, în timp ce bromul legat de nucleul aromatic practic nu participă la schimb, reactivitatea acestuia fiind mult mai mică, iar schimbul său este "frânat". Asemenea fenomene de "frânare" a unor reacții de schimb izotopic pot avea un rol pozitiv în procesele de separare a izotopilor și izomerilor nucleari, în studii privind echivalența sau neechivalența unor legături chimice din molecule sau ioni, etc. În același timp însă, astfel de fenomene pot constitui și surse de erori în cercetările radiochimice și trebuie avute în vedere, de exemplu, la obținerea compușilor marcați izotopic prin procedeul schimbului izotopic.

7.3.1.2 Unele particularități ale reacțiilor de schimb izotopic

Din faptul că proprietățile termodinamice ale izotopilor unui element chimic sunt foarte apropiate și, într-o primă aproximație pot fi considerate identice, rezultă câteva particularități ale reacțiilor de schimb izotopic. Să menționăm unele dintre acestea:

1. Reacțiile de schimb izotopic ale tuturor elementelor, cu excepția hidrogenului, decurg cu efect termic neglijabil, practic nul: $Q \cong 0$. Aceasta se datorește faptului că numărul și tipul moleculelor participante la reacție nu se modifică în cursul acesteia fiind afectată doar compoziția izotopică a speciilor chimice iar energiile vibraționale de nul ale moleculelor izotopice sunt foarte apropiate, practic identice.

2. Efectul termic al reacției de schimb izotopic este practic independent de temperatură. Conform legii lui Kirchhoff, dependența de temperatură a efectului termic al recției este dată de relația:

$$-\frac{dQ}{dT} = \sum c_f - \sum c_i \qquad (7.32)$$

în care $\sum c_i$ și $\sum c_f$ reprezintă suma căldurilor specifice ale reactanților și respectiv, produșilor de reacție. Prin integrare rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Q_T = Q_0 - \int_0^T (\sum c_f - \sum c_i) dT \qquad (7.33)$$

care reprezintă forma integrată a legii lui Kirchhoff.

Aproximând că sumele căldurilor specifice ale produşilor sunt practic identice, rezultă că:

$$Q_T = Q_0 \qquad (7.34)$$

Mărimea Q_0 reprezintă diferența dintre energiile de nul ale moleculelor izotopice care, la rândul lor depind de frecvențele vibraționale de nul ale acestor molecule. Admițând că frecvențele vibraționale de nul ale moleculelor izotopice sunt egale rezultă că şi energiile lor de nul sunt tot egale. În consecință, Q_T fiind nul, rezultă:

$$Q_T = Q_0 = 0 \qquad (7.35)$$

3. Din relația (7.35) rezultă că energia de activare a reacției directe, E_1 este egală cu energia de activare a reacției inverse, E_2. Într-adevăr, $Q_T = E_2 - E_1$, deci Q_T fiind nul, rezultă: $E_1 = E_2$ (7.36)

4. Pentru o reacție de schimb izotopic de forma:

$$AX^* + BX \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AX + BX^*$$

constanta de viteză a reacției directe, k_1 este egală cu constanta de viteză k_2 a reacției opuse. Într-adevăr, din ecuația lui Arrhenius, avem:

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \text{ şi } k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

Factorii preexponențiali A_1 şi A_2, în aproximația identității frecvențelor de nul, sunt identici pentru moleculele izotopice şi deci, ținând cont de (7.36), rezultă imediat $k_1 = k_2$ (7.37)

5. În aceeaşi aproximație a identității frecvențelor de nul pentru molecule izotopice, rezultă că valoarea constantei de echilibru a reacției de schimb izotopic este egală cu unitatea.

$K = \frac{k_1}{k_2} = 1$, deoarece k_1 este egal cu k_2.

6. Constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic nu depinde de temperatură. Din expresia izobarei de reacție a lui van' t Hoff

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{Q_T}{RT} \qquad (7.38)$$

și ținând cont de (7.35) rezultă lnK = constant, adică independența de temperatură a constantei de echilibru.

7. Întrucât reacțiile de schimb izotopic nu determină variații ale concentrațiilor speciilor chimice participante la schimb, chiar și în sisteme care se abat substanțial de la idealitate, pot fi utilizate relațiile care conțin concentrații, nefiind necesară înlocuirea acestora cu activități termodinamice.

7.3.2 Tratarea statistică a schimbului izotopic

Toate relațiile deduse în paragraful precedent se bazează pe ipoteza identității proprietăților termodinamice ale moleculelor izotopice și a frecvențelor vibraționale de nul ale acestora.

În realitate, aceste proprietăți, deși sunt foarte apropiate, nu sunt totuși identice, diferențele dintre ele fiind cu atât mai semnificative cu cât diferențele relative dintre masele moleculelor izotopice respective, sunt mai mari. Aceasta face ca în proprietățile termodinamice să se manifeste așa numitele **efecte izotopice**. Din această cauză minimul energiei libere Gibbs nu se realizează la o distribuție perfect uniformă a izotopilor (la o compoziție izotopică perfect identică a speciilor chimice sau fazelor sistemului) ci într-o anumită stare în care constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic este **diferită de unitate**. Această diferență este cu atât mai mare cu cât este mai mare diferența relativă a maselor moleculelor izotopice. Abaterea de la unitate a constantei de echilibru este importantă la izotopii elementelor ușoare și în special în cazul *schimbului izotopic al hidrogenului*. În tabelul 7-1 sunt prezentate valorile constantelor de echilibru pentru câteva reacții de schimb izotopic.

În termodinamica statistică se demonstrează că valoarea unei constante de echilibru se poate calcula din considerente statistice exprimând-o prin intermediul **funcțiilor de partiție** sau **sumelor de stare**. În cazul unei reacții de schimb izotopic de forma:

$$AX^* + BX \rightleftharpoons AX + BX^*$$

expresia constantei de echilibru va fi:

$$K = \frac{Z_{AX} \cdot Z_{BX^*}}{Z_{AX^*} \cdot Z_{BX}} = \frac{Z_{BX^*}}{Z_{BX}} : \frac{Z_{AX^*}}{Z_{AX}} \qquad (7.39)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care Z_{AX^*}, Z_{AX}, Z_{BX^*} și Z_{BX} reprezintă funcțiile de partiție totale ale moleculelor AX^*, AX, BX^* și respectiv BX.

Tabelul 7-1. *Valorile constantelor de echilibru ale unor reacții de schimb izotopic la 25°C.*

Reacția de schimb izotopic	Constanta de echilibru
$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$	3,28
$HT + H_2O \rightleftarrows HTO + H_2$	6,26
$H2 + DCl \rightleftarrows HD + HCl$	1,45
$^{12}CO^{2-}_{3(aq)} + {}^{13}CO_{2(g)} \rightleftarrows {}^{13}CO^{2-}_{3(aq)} + {}^{12}CO_{2(g)}$	1,017
$^{15}NH_{3(g)} + {}^{14}NH^{+}_{4(aq)} \rightleftarrows {}^{14}NH_{3(g)} + {}^{15}NH^{+}_{4(aq)}$	1,034
$^{35}SO_{2(g)} + H^{32}SO^{-}_{3(aq)} \rightleftarrows {}^{32}SO_{2(g)} + H^{35}SO^{-}_{3(aq)}$	1,043
$\frac{1}{2}{}^{35}Cl_{2(g)} + H^{37}Cl_{(g)} \rightleftarrows \frac{1}{2}{}^{37}Cl_{2(g)} + H^{35}Cl_{(g)}$	1,003
$\frac{1}{2}{}^{79}Br_{2(l)} + H^{81}Br_{(g)} \rightleftarrows \frac{1}{2}{}^{81}Br_{2(l)} + H^{79}Br_{(g)}$	1,0004

Pentru orice moleculă funcția de partiție totală este produsul funcțiilor de partiție pentru diferitele forme de mișcare: translație (Z_{tr}) și rotație (Z_r) a moleculelor; vibrație a nucleelor atomilor din moleculă (Z_v), nivelelor energetice ale electronilor (Z_e) și ale nucleelor atomilor din moleculă (Z_n):

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad (7.40)$$

unde E_0 este cel mai jos nivel energetic de vibrație al moleculei neexcitate (în starea sa fundamentală), adică așa numita **energie de nul** a moleculei; k este constanta lui Boltzmann iar T - temperatura absolută (în kelvini).

După cum rezultă din (7.39) constanta de echilibru a unei reacții de schimb izotopic este dependentă numai de **raportul funcțiilor de partiție** ale moleculelor izotopice, pentru ambele specii chimice participante la schimb. Întrucât moleculele izotopice au aceeași structură electronică și nucleară, funcțiile lor de partiție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electronice şi nucleare se simplifică atunci când se face raportul funcţiilor de partiţie globale. De aceea în calculul constantei de echilibru a unei reacţii de schimb izotopic, intră de fapt numai Z_{tr}, Z_r şi Z_v.

Energiile de nul E_0 depind numai de frecvenţele de nul ale oscilatorilor respectivi:

$$E_0 = \frac{h\nu_0}{2} \tag{7.41}$$

în care h este constanta lui Planck ($h=6,63\cdot10^{-34}$J·s) iar ν_0 - frecvenţa de nul respectivă.

Raportul funcţiilor de partiţie pentru două molecule izotopice oarecare, ce conţin n atomi va avea expresia:

$$\frac{Z^*}{Z} = \left(\frac{Z^*_{tr}}{Z_{tr}}\right)\cdot\left(\frac{Z^*_r}{Z_r}\right)\cdot\left(\frac{Z^*_v}{Z_v}\right)\cdot e^{-\frac{h\left(\sum_{i=1}^{3n-6}\nu^*_{0i}-\sum_{i=1}^{3n-6}\nu_{0i}\right)}{2kT}} \tag{7.42}$$

deoarece o moleculă formată din n atomi are în general 3n-6 grade de libertate de vibraţie (vibraţii normale). În cazul particular când molecula este liniară, numărul acestora devine 3n-5 şi atunci însumările respective din exponentul expresiei (7.42) se fac de la i =1 la i =3n-5.

Expresiile funcţiilor de partiţie, la temperatură şi presiune constante, sunt:

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi\cdot m\cdot kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot V = \left(\frac{2\pi\cdot m\cdot kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{RT}{p} = const\cdot m^{3/2} \tag{7.43}$$

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2} = const\frac{(I_x\cdot I_y\cdot I_z)^{1/2}}{\sigma} \tag{7.44}$$

$$Z_v = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_{0i}}{kT}}} \tag{7.45}$$

unde: m - masa moleculei;

p - presiunea din sistem;

I_x, I_y şi I_z - momentele de inerţie în raport cu cele trei axe de coordonate;

σ - numărul de simetrie al moleculei, adică numărul de poziţii echivalente care se obţin la o rotaţie completă a moleculei în jurul axei respective; (de exemplu pentru o moleculă diatomică de tipul A-B σ =1 iar pentru una de tipul A-A, σ =2)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Produsul $Z_v \cdot e^{-\frac{h\nu_{0i}}{2kT}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_{0i}}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{0i}}{kT}}}$ (7.46)

ținând cont de relațiile (7.42)-(7.46) rezultă:

$$\frac{Z^*}{Z} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right) \cdot \left(\frac{I_x^* \cdot I_y^* \cdot I_z^*}{I_x \cdot I_y \cdot I_z}\right)^{1/2} \cdot \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_{0i}^*}{2kT}}\left[1-e^{-\frac{h\nu_{0i}}{kT}}\right]}{e^{-\frac{h\nu_{0i}}{2KT}}\left[1-e^{-\frac{h\nu_{0i}^*}{kT}}\right]} \tag{7.47}$$

Așadar, dacă se cunosc numerele de simetrie, masele moleculelor, momentele de inerție și frecvențele proprii ale vibrațiilor de nul se poate calcula constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic.

Expresia raportului funcțiilor de partiție a două molecule izotopice dată de (7.47) poate fi simplificată ținând cont de așa numita **regulă a produsului** a lui Teller-Redlich conform căreia:

$$\left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{I_x^* \cdot I_y^* \cdot I_z^*}{I_x \cdot I_y \cdot I_z}\right)^{1/2} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\nu_{0i}^*}{\nu_{0i}} \tag{7.48}$$

Introducând expresia (7.48) în (7.47) se obține:

$$\frac{Z^*}{Z} = \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right) \cdot \prod_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{\nu_{0i}^*}{\nu_{0i}}\right) \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu_{0i}^*}{2kT}}\left[1-e^{-\frac{h\nu_{0i}}{kT}}\right]}{e^{-\frac{h\nu_{0i}}{2KT}}\left[1-e^{-\frac{h\nu_{0i}^*}{kT}}\right]} \tag{7.49}$$

Ca urmare a acestei simplificări, constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic poate fi calculată doar pe baza cunoașterii frecvențelor proprii de vibrație și numerelor de simetrie ale moleculelor izotopice participante la schimb.

În cazul simplu când moleculele AX și BX sunt diatomice heteronucleare, ele au numărul de simetrie egal cu unitatea și un singur mod de vibrație astfel că produsul $\prod_{i=1}^{3n-6}$ din expresia constantei de echilibru (7.39) se reduce la un singur factor. În acest caz expresia constantei de echilibru (7.39) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K = \frac{\left(\frac{\sigma_{BX}}{\sigma_{BX^*}}\right)\cdot\left(\frac{V_{0BX^*}}{V_{0BX}}\right)\cdot e^{\frac{h}{2kT}[\nu_{0BX}-\nu_{0BX^*}]}\left(\frac{1-e^{-\frac{h\nu_{0BX}}{kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{0BX^*}}{kT}}}\right)}{\left(\frac{\sigma_{AX}}{\sigma_{AX^*}}\right)\cdot\left(\frac{V_{0AX^*}}{V_{0AX}}\right)\cdot e^{\frac{h}{2kT}[\nu_{0AX}-\nu_{0AX^*}]}\left(\frac{1-e^{-\frac{h\nu_{0AX}}{kT}}}{1-e^{\frac{-h\nu_{0AX^*}}{kT}}}\right)} \qquad (7.50)$$

sau, după o regrupare convenabilă:

$$K = \frac{\sigma_{BX}\cdot\sigma_{AX^*}}{\sigma_{BX^*}\cdot\sigma_{AX}}\cdot\frac{V_{0BX^*}\cdot V_{0AX}}{V_{0BX}\cdot V_{0AX^*}}\cdot\frac{\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0BX}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0AX^*}}{kT}}\right)}{\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0BX^*}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0AX}}{kT}}\right)}\cdot\exp\left[\frac{h}{2kT}(\nu_{0BX}-\nu_{0BX^*}+\nu_{0AX^*}-\nu_{0AX})\right]$$

(7.51)

În cazul moleculelor poliatomice relația devine, evident, mai complicată, dar se păstrează aceeași dependență a constantei de echilibru de masele moleculelor, frecvențele proprii ale vibrațiilor de nul și simetria moleculelor.

Pentru exemplificare să calculăm constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic dintre acidul clorhidric deuterat (DCl) și hidrogenul molecular:

$$DCl + H_2 \rightleftharpoons HCl + HD$$

Datele necesare calculului sunt:

Molecula / Parametru	H_2	HD	HCl	DCl
$\nu_0(s^{-1})$	$1{,}3216\cdot10^{14}$	$1{,}1451\cdot10^{14}$	$8{,}967\cdot10^{13}$	$6{,}431\cdot10^{13}$
σ	2	1	1	1

Expresia constantei de echilibru este:

$$K = \frac{\sigma_{HCl}\cdot\sigma_{H_2}}{\sigma_{HCl}\cdot\sigma_{HD}}\cdot\frac{V_{0HCl^*}\cdot V_{0HD}}{V_{0DCl}\cdot V_{0H_2^*}}\cdot e^{-\left[\frac{h}{2kT}(\nu_{0HCl}-\nu_{0DCl}+\nu_{0HD}-\nu_{0H_2})\right]}\cdot F(\nu_0) \qquad (7.52)$$

unde: $$F(\nu_0) = \cdot\frac{\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0DCl}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0H_2}}{kT}}\right)}{\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0HCl}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_{0HD}}{kT}}\right)}$$

La temperaturi suficient de ridicate factorul $F(\nu_0)$ este foarte apropiat de unitate și practic nu aduce corecții semnificative așa că poate să nu fie luat în considerare. Introducând celelalte date numerice în expresia (7.52) și efectuând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

calculul pentru diferite temperaturi, se obțin datele prezentate în tabelul 7-2, în care, pentru comparație sunt trecute și valorile experimentale ale constantei de echilibru respective.

Tabelul 7-2. *Valori calculate și experimentale ale constantei de echilibru pentru reacția:* $DCl + H_2 \rightleftharpoons HCl + HD$

T, ^0K	390	559	876	944
K_{calc}	1,531	1,779	1,930	1,950
K_{exp}	1,45	1,73	1,93	1,94

Exceptând reacțiile de schimb izotopic la care participă izotopii hidrogenului, celelalte reacții de schimb izotopic au constante foarte apropiate de unitate, așa cum se poate constata și din Tabelul 7-1. De aceea, în continuare în tratarea schimbului izotopic vom face aproximația identității proprietăților termodinamice ale moleculelor izotopice.

7.4 Cinetica reacțiilor de schimb izotopic în sisteme omogene

7.4.1 Mecanismul reacțiilor de schimb izotopic omogen

Diversitatea mare a reacțiilor de schimb izotopic determină mai multe tipuri de mecanisme ale acestora. Adesea, acestea sunt destul de complicate implicând ca intermediari diverse specii chimice ca molecule, ioni, radicali simpli sau complecși, etc. În cele ce urmează vom analiza pe scurt principalele mecanisme ale reacțiilor de schimb izotopic în sisteme omogene.

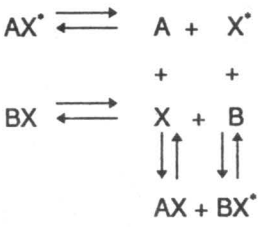
7.4.1.1 Mecanismul disociativ

Una din căile pe care se poate realiza o reacție de schimb izotopic este disocierea reversibilă a uneia sau ambelor specii chimice participante la schimb.În funcție de condițiile în care are loc, disocierea poate avea caracter homolitic când rezultă ca intermediari specii neutre din punct de vedere electric (atomi sau radicali) sau poate avea un caracter heterolitic rezultând intermediari ionici. Procesele cu caracter homolitic au pondere însemnată în cazul reacțiilor în fază gazoasă în timp

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

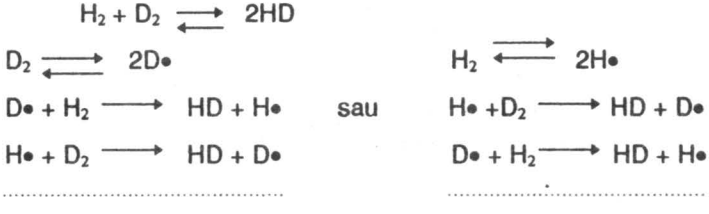
ce procesele cu caracter heterolitic joacă un rol important în reacțiile de schimb izotopic în soluții.

Schema generală a unui mecanism disociativ care implică disocierea ambelor specii participante la schimb este următoarea:

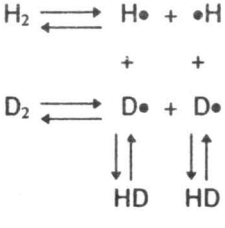


Dacă mecanismul implică disocierea doar a uneia din speciile participante el se numește **semidisociativ**.

Schimbul izotopic prin mecanism disociativ este foarte probabil în numeroase cazuri dar el a fost dovedit experimental numai în unele dintre acestea, cum ar fi de exemplu schimbul dintre moleculele de hidrogen și cele de deuteriu în fază gazoasă. Este stabilit cu certitudine că la temperaturi nu prea ridicate la care gradul de disociere a moleculelor de hidrogen este relativ mic, schimbul are loc practic numai prin mecanism semidisociativ adică prin interacțiunea dintre atomi de hidrogen cu molecule nedisociate, după schema:



La temperaturi ridicate însă, când gradul de disociere atinge valori suficient de ridicate și concentrația atomilor devine comparabilă cu cea a moleculelor din sistem, rolul preponderent îl are mecanismul disociativ, după schema:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un alt exemplu de mecanism semidisociativ îl constituie schimbul dintre vaporii de iod și ioduri de alchil în fază gazoasă, conform schemei:

$$I_2^* + RI \rightleftarrows RI^* + II^*$$

$$I_2^* \rightleftarrows 2I\bullet^*$$

$$I\bullet^* + RI \longrightarrow II^* + R\bullet$$

$$R\bullet + I_2^* \longrightarrow RI^* + I\bullet^*$$

.....

Acest tip de mecanism se constată experimental numai în sisteme omogene în fază gazoasă și la temperaturi suficient de ridicate sau eventual în prezență de radiații UV sau gama care pot facilita procesele de scindare homolitică. Datorită energiilor de legătură mari, pentru marea majoritate a legăturilor chimice, acest mecanism homolitic este puțin probabil la temperaturi ambiante sau mai scăzute.

Cu totul altfel stau lucrurile în cazul reacțiilor de schimb izotopic în soluții. Ca urmare a efectelor de solvatare, îndeosebi în solvenți polari, cu constantă dielectrică mare, se pot scinda ușor chiar și cele mai puternice legături chimice. Fragmentele rezultate în acest caz sunt de regulă fragmente ionice având loc preponderent scindări heterolitice. Nu este însă exclusă nici scindarea homolitică în soluții cu formare de atomi, radicali sau alte molecule neutre. De exemplu, iodul, în majoritatea solvenților se disociază în atomi în proporție semnificativă chiar la temperatura ambiantă. Un alt exemplu de formare de radicali în soluții îl constituie disocierea hexafeniletanului în doi radicali trifenilmetan. Ca exemplu de reacție de schimb izotopic care decurge prin mecanism ce implică disocierea unei molecule mai mari în alte molecule neutre mai simple, poate fi dat schimbul dintre S_8^* și S_2Cl_2:

$$S_8^* + S_2Cl_2 \rightleftarrows S_8 + S_2^*Cl_2$$

S-a constatat experimental că reacția este de ordinul întâi în raport cu S_8^* și are următorul mecanism:

$S_8^* \rightleftarrows S_6 + S_2^*$ - etapă lentă

$S_2Cl_2 + S_2^* \rightleftarrows S_2^*Cl_2 + S_2$ - etapă rapidă

$S_6 + S_2 \rightleftarrows S_8$ - etapă rapidă.

Un exemplu clasic de schimb izotopic ce decurge prin mecanism disociativ ionic este schimbul de cationi sau anioni în soluții de săruri. Din această categorie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fac parte şi reacţiile de schimb între anioni anorganici şi compuşi organometalici de tip ionic, cum ar fi reacţia:

$$CH_3Mg^+Br^- + KBr^* \rightleftharpoons CH_3Mg^+Br^{*-} + KBr$$

şi multe altele.

Tot mecanism disociativ are şi schimbul de halogen între o halogenură anorganică şi combinaţii complexe ce conţin halogen:

$$[PtI_4]^{2-} + I^{*-} \rightleftharpoons [PtI_3I^*]^- + I^-$$

Dacă procesul de disociere este o reacţie monomoleculară şi este mai lent decât schimbul ulterior, atunci reacţia de schimb apare de ordinul întâi, viteza ei depinzând doar de concentraţia uneia dintre speciile participante la schimb. De exemplu, în cazul schimbului iodului între iodura de terţbutil şi NaI^* în dioxid de sulf lichid, s-a constatat că viteza reacţiei de schimb nu depinde de concentraţia iodurii de sodiu. Mecanismul este următorul (mecanism de tip SN_1):

$$(CH_3)_3CI + NaI^* \rightleftharpoons (CH_3)_3CI^* + NaI$$

Etapă lentă: $(CH_3)_3CI \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + I^-$

Etapă rapidă: $(CH_3)_3C^+ + I^{*-} \rightleftharpoons (CH_3)_3CI^*$

Pentru reacţiile de schimb între halogenuri organice şi anorganice este caracteristic mai ales mecanismul semidisociativ, de tip SN_2. În acest caz la schimb participă ionii halogenură proveniţi din disocierea halogenurii anorganice, care atacă nucleofil moleculele nedisociate de halogenură organică, reacţia evoluând prin intermediul unei stări de tranziţie:

$$R - X + NaX^* \rightleftharpoons R - X^* + NaX$$

Etapa disociativă: $NaX^* \rightleftharpoons Na^+ + X^{*-}$

Etapa lentă: $X^{*-} + R - X \rightleftharpoons [\overset{\delta-}{X^*} - - - R - - - \overset{\delta-}{X}] \longrightarrow X^* - R + X^-$

stare de tranzitie

7.4.1.2 Mecanismul asociativ

Acest tip de mecanism se întâlneşte adesea în cazul reacţiilor de schimb izotopic în soluţii de electroliţi şi neelectroliţi şi constă într-o succesiune de procese de asociere cu formarea unor complecşi, dimeri, etc., urmate apoi de descompunerea acestora. În formă foarte generală acest tip de mecanism se poate reprezenta astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$AX^* + BX \rightleftharpoons [ABXX^*] \rightleftharpoons AX + BX^*$$

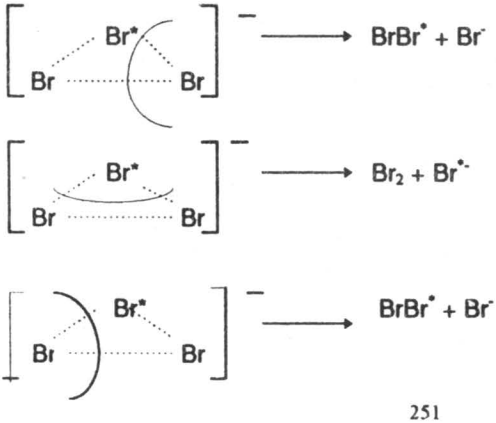
Adesea produşii de asociere pot avea o durată de viaţă relativ lungă, reprezentând specii chimice reale, chiar dacă nu sunt stabile. Mult mai frecvente sunt însă cazurile când produşii de asociere sunt foarte puţin stabili, dar ei pot fi puşi totuşi în evidenţă prin metode moderne folosite curent în cinetica chimică.

Etapa determinantă de viteză a reacţiilor de schimb ce decurg după un astfel de mecanism este regruparea legăturilor chimice din intermediarul rezultat prin asociere, care duce în final la descompunerea acestuia în produşii reacţiei de schimb. Complexul format ca urmare a unor ciocniri intermoleculare favorabile ale reactanţilor se poate descompune pe două căi: una duce la o regrupare a atomilor astfel încât se refac speciile chimice iniţiale, iar cealaltă constă într-o regrupare diferită a atomilor care duce la formarea produşilor de reacţie ce se deosebesc prin compoziţia lor izotopică de speciile chimice iniţiale.

Un exemplu tipic de astfel de mecanism îl constituie schimbul bromului gazos cu o soluţie de bromură de potasiu:

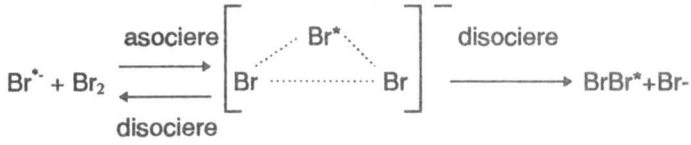
$$\frac{1}{2}Br_{2(g)} + KBr^*_{(sol)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br^*_{2(g)} + KBr_{(sol)}$$

La trecerea de vapori de brom peste o soluţie apoasă de KBr marcată cu $^{82}_{35}Br$ se constată un schimb practic instantaneu al bromului. Mecanismul acestuia este următorul: ionii Br^{*-} din soluţie formează cu moleculele de brom un complex de viaţă scurtă de forma în care toate legăturile dintre atomii de brom sunt echivalente. Descompunerea acestui complex se poate realiza prin scindarea *cu aceeaşi probabilitate a oricăror două legături*:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşadar, acest mecanism implică două etape distincte:



Un mecanism similar au şi reacţiile de schimb izotopic dintre ionii iodură şi moleculele de iod sau ionii clorură şi moleculele de clor.

Alte exemple de astfel de reacţii pot fi reacţiile de schimb dintre acidul bromhidric şi bromul molecular:

$$HBr + \frac{1}{2}Br_2^* \rightleftharpoons HBr^* + \frac{1}{2}Br_2$$

sau dintre bromura de aluminiu şi bromuri organice:

$$AlBr_3 + R - Br^* \rightleftharpoons [AlBr_3Br^*]^- R^+ \rightleftharpoons AlBr_2Br^* + R - Br$$

De asemenea, schimbul plumbului între tetraetilplumb şi diclordietilplumb:

$$Pb^*(C_2H_5)_4 + Pb(C_2H_5)_2Cl_2 \rightleftharpoons Pb(C_2H_5)_4 + Pb^*(C_2H_5)_2Cl_2$$

sau dintre bromura de litiu şi o bromură organică:

$$LiBr^* + R_3CBr \rightleftharpoons [R_3CBrBr^*]^- + Li^+ \rightleftharpoons LiBr + R_3CBr^*$$

În finalul acestei prezentări a celor două mecanisme: disociativ şi asociativ, trebuie menţionat că această clasificare este în bună măsură arbitrară. După unii autori, criteriul de distingere între aceste două mecanisme ar fi succesiunea proceselor disociere-asociere. Dacă are loc mai întâi disocierea, mecanismul este disociativ iar dacă se produce întâi asocierea, mecanismul trebuie considerat asociativ. Există însă şi păreri conform cărora criteriul de distingere ar trebui să fie etapa cea mai lentă a procesului de schimb, etapă determinantă de viteză. Dacă disocierea este etapa lentă, mecanismul urmează să fie considerat disociativ iar dacă determinantă de viteză este asocierea, atunci şi mecanismul este asociativ.

7.4.1.3 Mecanismul schimbului izotopic prin transfer de electroni

Între atomii unui element dat care se găsesc în stări de oxidare diferite, sunt posibile transferuri de electroni care au ca rezultat o redistribuire a izotopilor între cele două specii chimice, deci se produce un schimb izotopic care nu implică deplasarea atomilor izotopici dintr-o specie chimică în alta, deci nu necesită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

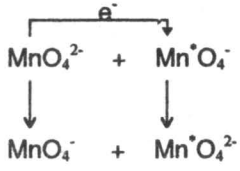
scindarea legăturilor chimice. Din această cauză, un astfel de schimb izotopic este de regulă rapid, ceea ce adesea creează dificultăți în studiul experimental al acestor reacții.

Exemple de reacții de schimb izotopic cu un astfel de mecanism sunt schimburile între $FeCl_2$ și $FeCl_3$, TlCl și $TlCl_3$, $Pb(CH_3COO)_2$ și $Pb(CH_3COO)_4$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $[Fe(CN)_6]^{4-}$, MnO_4^- și MnO_4^{2-} și multe altele.

Astfel reacția:

$$MnO_4^{2-} + Mn^*O_4^- \rightleftharpoons Mn^*O_4^{2-} + MnO_4^-$$

are loc conform schemei:



fiind o reacție rapidă cu timpul de semischimb de ordinul câtorva secunde.

Există și reacții de acest tip mult mai rapide, practic instantanee, cum ar fi reacția de schimb dintre ionii ferocianură și ionii fericianură:

$$[Fe^*(CN)_6]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4+} \rightleftharpoons [Fe^*(CN)_6]^{4+} + [Fe(CN)_6]^{3+}$$

Se cunosc însă și altele care decurg relativ lent, cum ar fi:

$$Sn^*Cl_2 + SnCl_4 \rightleftharpoons Sn^*Cl_4 + SnCl_2$$

în soluții de acid clorhidric, sau:

$$U^*(SO_4)_2 + UO_2SO_4 \rightleftharpoons U^*O_2SO_4 + U(SO_4)_2$$

în soluții de acid sulfuric.

Datele experimentale acumulate în studiul acestor reacții de schimb izotopic prin transfer de electroni demonstrează că viteza schimbului depinde în mare măsură de o serie de factori ce vor fi analizați pe scurt în continuare.

1. **Numărul de electroni transferați în reacția de schimb**. Se constată experimental că viteza schimbului este maximă dacă numărul de electroni cedați de una din particule este egal cu numărul de electroni acceptați de cealaltă particulă (principiul variației echivalente a stării de oxidare). Viteze mari de schimb caracterizează reacțiile în care se transferă un singur electron, cum ar fi: Fe^{*3+}/Fe^{2+}; $[Ir^*Cl_6]^{3-}/[IrCl_6]^{2-}$; Pu^{*3+}/Pu^{4+}, etc. Se cunosc însă și reacții în care se transferă un singur electron și care sunt totuși lente, ca de exemplu Eu^{*2+}/Eu^{3+} sau Ce^{*3+}/Ce^{4+}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceasta înseamnă că principiul variației echivalente a stării de oxidare nu este unicul factor care influențează viteza reacțiilor de schimb izotopic prin transfer de electroni.

2. **Energia de legătură și caracterul electronilor transferați în reacția de schimb.** Cu cât este mai mare energia orbitalilor în care se găsesc electronii transferați, deci mai mică energia de legătură a acestor electroni în atom, cu atât este mai favorizat procesul de schimb și viteza sa va fi mai mare.

3. **Semnul și valoarea sarcinilor electrice ale ionilor participanți la schimb**. Schimbul este favorizat atunci când ionii între care se face au sarcini electrice de semn opus. Dacă ei au același tip de sarcină electrică, repulsia coulombiană dintre ei împiedică apropierea lor la distanțe care să favorizeze transferul micșorându-se astfel probabilitatea schimbului și implicit viteza reacției de schimb.

4. **Structura și compoziția speciilor chimice participante la schimb**. Din acest punct de vedere prezintă importanță doi factori principali: a) capacitatea grupărilor de atomi care înconjoară atomul central participant la schimb de a permite transferul de electroni și b) asemănarea structurilor particulelor implicate în procesul de schimb, inclusiv similitudinea sferelor de solvatare. Particule ca H_2O, NH_3, Cl^-, CN^-, etc., cu capacitate mare de a transfera electroni, care înconjoară ionul participant la schimb, favorizează transferul electronic și măresc viteza de schimb, iar particulele cu capacitate redusă de transfer de electroni micșorează viteza schimbului.

5. **Componența mediului de reacție**.Prezența anumitor substanțe străine în amestecul de reacție poate influența puternic viteza reacției de schimb. O importanță deosebită o are așa numitul **"efect anionic"** care se poate manifesta fie ca un efect catalitic, fie ca un fenomen de **"transfer prin punte"**. Dacă viteza de schimb este proporțională cu puterea întâia a concentrației anionului respectiv, atunci acesta manifestă un efect catalitic care se exercită astfel:ionul negativ împreună cu cei doi ioni pozitivi participanți la schimb formează o configurație ce favorizează apropierea acestora până la distanțe la care se întrepătrund sferele lor de solvatare permițând astfel transferul electronic. Ca exemple se pot da ionii Cl^- pentru schimbul Fe^{*2+}/Fe^{3+} sau Eu^{*2+}/Eu^{3+} precum și ionii F^- pentru schimbul Ce^{*3+}/Ce^{4+}.

Dacă viteza reacției de schimb este proporțională cu puteri mai mari ale concentrației anionului, atunci efectul acestuia se manifestă prin intermediul unui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

transfer prin punte. Caracteristica principală a acestuia este faptul că anionul respectiv coordinează simetric atât oxidantul (care acceptă electronul) cât şi reducătorul (care cedează electronul) asigurând astfel un transfer mai facil al electronilor între cele două specii participante la schimb.

În literatura de specialitate mai sunt menţionaţi şi alţi factori care influenţează unele reacţii de schimb izotopic prin transfer de electroni cum ar fi, de exemplu, susceptibilitatea magnetică a ionilor participanţi la schimb.

Stabilirea cu exactitate a tuturor factorilor care influenţează transferul electronic în reacţiile de schimb izotopic este dificilă şi din cauză că transferul electronilor se poate realiza nu numai prin contact direct între particulele respective ci şi de la distanţă, când particulele nu sunt în contact nemijlocit. În conformitate cu teoria cuantică, electronii pot străbate bariere de potenţial ce au o lărgime de până la 10 diametre atomice şi o înălţime de câţiva electroni-volţi.

Conform teoriei clasice, pentru ca o particulă să poată trece o barieră de potenţial ea trebuie să posede o energie cel puţin egală cu înălţimea barierei. În teoria cuantică însă, caracterul dualist de undă şi particulă al electronilor, permite acestora să treacă prin bariere de potenţial şi la energii mai mici decât înălţimea barierei, prin aşa numitul **"efect de tunel"**. Probabilitatea trecerii unei particule prin tunel depinde de masa şi energia acesteia, de înălţimea şi lăţimea barierei precum şi de forma barierei de potenţial. În general, această probabilitate P, este produsul a doi factori:

$$P = \nu \cdot D \tag{7.53}$$

unde ν reprezintă frecvenţa cu care particula respectivă ajunge la "peretele" barierei iar D este "transparenţa" barierei. Pentru o barieră simplă de formă dreptunghiulară, aceasta este dată de relaţia:

$$D = e^{-\frac{4\cdot\pi}{h}\sqrt{2m(U-E)}\cdot d} \tag{7.54}$$

în care:

m - masa particulei;

U - înălţimea barierei de potenţial;

E - energia particulei;

d - lăţimea barierei;

h - constanta lui Planck.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşadar, probabilitatea trecerii particulei prin bariera de potenţial prin "efect de tunel" este:

$$P = \nu \cdot e^{-\frac{4\cdot\pi}{h}\sqrt{2m(U-E)}\cdot d} \qquad (7.55)$$

Din această relaţie se deduce uşor că, pentru valori date U, E şi d, această probabilitate depinde exponenţial de masa particulei la puterea 1/2. De aceea, în condiţii obişnuite, această probabilitate este apreciabilă pentru electroni a căror masă este incomparabil mai mică decât a altor particule (protoni, particule α, ioni, etc.)

Există şi unele reacţii de schimb izotopic care au doar aparent un mecanism prin transfer de electroni ele decurgând în realitate prin transfer de protoni în soluţii apoase.

7.4.1.4 Schimbul izotopic prin intermediul unor reacţii chimice

În anumite cazuri, procesul de redistribuire a izotopilor între specii chimice diferite, adică schimbul izotopic, este rezultatul unor reacţii chimice mascate (sau altor procese fizico-chimice reversibile). Astfel de reacţii se întâlnesc atât în cazul substanţelor anorganice cât şi al celor organice. Iată câteva exemple.

1. Schimbul izotopic al sulfului între dioxidul şi trioxidul de sulf:

$$SO_2 + S^*O_3 \rightleftarrows S^*O_2 + SO_3$$

este numai aparent un schimb al sulfului, în realitate fiind vorba de transfer de oxigen:

$$S^*O_3 \rightleftarrows S^*O_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3$$

2. Schimbul izotopic al mercurului între compuşi organo-mercurici şi halogenuri de mercur:

$$R - Hg^*X + HgX_2 \rightleftarrows RHgX + Hg^*X_2$$

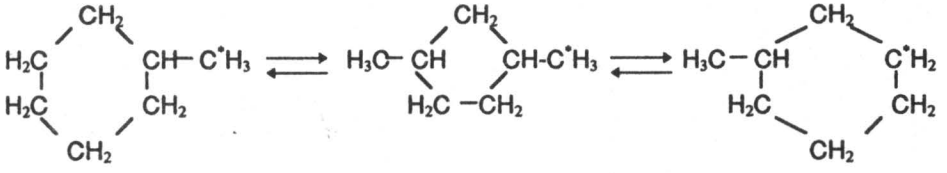
este o consecinţă a unor reacţii reversibile de disproporţionare a compuşilor organomercurici:

$$2R - Hg^*X \rightleftarrows Hg^*R_2 + Hg^*X_2$$

$$Hg^*R_2 + HgX_2 \rightleftarrows RHg^*X + RHgX$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Schimbul izotopic al carbonului prin intermediul unor transpoziții intramoleculare poate fi exemplificat prin reacția metilciclohexanului în prezența unor catalizatori pe bază de aluminosilicați. Dacă metilciclohexanul este marcat la catena laterală, la încălzire în prezența catalizatorilor adecvați se constată migrarea carbonului marcat din catena laterală în ciclu. Această migrare se realizează ca urmare a unor transpoziții reversibile cu formarea unui ciclu de cinci atomi, urmate de revenirea la forma ciclică cu șasa carboni în ciclu, una din schemele posibile fiind:



Se cunosc multe astfel de reacții care în final reprezintă un proces de schimb izotopic dar acesta este de fapt rezultatul unor transformări chimice reale mai mult sau mai puțin complexe.

7.4.2 Legea logaritmică a gradului de schimb. Ecuația lui McKay

Un sistem omogen poate fi considerat sistemul în care are loc schimbul izotopic între substanțele reactante distribuite uniform în aceeași fază și în care toți ceilalți parametrii, cu excepția distribuției izotopilor între reactanți, rămân constanți.

În cazul unui schimb izotopic simplu într-un sistem omogen, viteza cu care izotopul respectiv (radioactiv sau stabil) trece în compusul în care nu exista în momentul inițial, se supune unei **legi exponențiale** (sau logaritmice) simple. Această lege este respectată independent de mecanismul reacției de schimb și nu depinde nici de numărul de atomi din moleculă care sunt capabili să participe la schimb. Această lege a fost stabilită prima dată de H.A. McKay în 1938 pentru cazul cel mai simplu când molecula conține un singur atom capabil să participe la reacția de schimb. Ulterior, alți autori au confirmat valabilitatea legii și pentru cazuri mai complexe de schimb izotopic.

Pentru a deduce această lege în cazul cel mai simplu, când moleculele participante la schimb conțin câte un singur atom capabil să fie schimbat, să considerăm reacția de formă generală:

$$AX^* + BX \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AX + BX^*$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care k_1 și k_2 sunt constantele de viteză ale reacțiilor directă și respectiv inversă de schimb izotopic al atomului X între formele AX și BX.

Exprimând viteza reacției de schimb prin variația în timp a concentrației speciei chimice [BX*] (care în momentul inițial este nulă), avem:

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k_1[AX^*][BX] - k_2[AX][BX^*]$$

În aproximația identității proprietăților termodinamice ale izotopilor (vezi paragraful 7.3.1.2), conform relației (7.37), cele două constante de viteză k_1 și k_2 sunt egale între ele:

$k_1 = k_2 = k$

Rezultă că:

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k\{[AX^*]\cdot[BX] - [AX]\cdot[BX^*]\} \qquad (7.56)$$

Folosind notațiile adoptate în paragraful 7.2, introducem activitățile specifice molare:

$[AX]+[AX^*] = a$ și $[BX]+[BX^*] = b$, rezultă: $S_A = \frac{[AX^*]}{a}$ și respectiv $S_B = \frac{[BX^*]}{b}$

sau $a = \frac{[AX^*]}{S_A}$ și $b = \frac{[BX^*]}{S_B}$

Înmulțim și împărțim ecuația (7.56) cu produsul: $a \cdot b = \frac{[AX^*]\cdot[BX^*]}{S_A \cdot S_B}$

obținem:

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k \cdot a \cdot b \cdot \left(\frac{[AX^*]\cdot[BX] - [AX]\cdot[BX^*]}{ab}\right) = k \cdot a \cdot b \cdot \left(\frac{[AX^*]\cdot[BX] - [AX]\cdot[BX^*]}{[AX^*]\cdot[BX^*]}\right)\cdot S_A \cdot$$

(7.57)

Produsul kab = R este o mărime constantă pentru un sistem dat și se numește viteza globală de schimb a atomilor X între speciile chimice [AX] și [BX] (ale căror concentrații globale rămân constante în cursul reacției de schimb).

Ținând cont de faptul că $[BX^*] = bS_B$ relația (7.57) devine:

$$\frac{d[bS_B]}{dt} = RS_A S_B\left\{\frac{[BX]}{[BX^*]} - \frac{[AX]}{[AX^*]}\right\} \qquad (7.58)$$

Dar: $S_A = \frac{[AX^*]}{[AX]+[AX^*]} \cong \frac{[AX^*]}{[AX]}$ sau $\frac{[AX]}{[AX^*]} \cong \frac{1}{S_A}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S_B = \frac{[BX^*]}{[BX]+[BX^*]} \cong \frac{[BX^*]}{[BX]} \quad \text{sau} \quad \frac{[BX]}{[BX^*]} \cong \frac{1}{S_B}$$

deoarece concentrațiile molare ale speciilor radioactive sunt neglijabile în comparație cu cele ale speciilor respective neradioactive: [AX*]<<[AX] și [BX*]<<[BX].

Înlocuind aceste rapoarte de concentrații în ecuația (7.58) aceasta devine:

$$\frac{d[bS_B]}{dt} = RS_A S_B\left[\frac{1}{S_B} - \frac{1}{S_A}\right] = R[S_A - S_B] \tag{7.59}$$

Ținând cont că b este o constantă ce poate fi scoasă în afara derivatei, rezultă:

$$\frac{d[S_B]}{dt} = \frac{R}{b}[S_A - S_B] \tag{7.60}$$

Ecuația (7.60) exprimă dependența vitezei reacției de schimb de activitățile specifice ale ambelor specii chimice participante care sunt ambele variabile în timp. Dacă se are însă în vedere conservarea activității totale din sistem și că inițial numai specia AX este activă, putem exprima această viteză numai prin activitatea speciei BX și mărimi constante:

$$aS_{A_0} = aS_A + bS_B = aS_{A_\infty} + bS_{B_\infty} \tag{7.61}$$

din care se obține:

$$aS_A = aS_{A_\infty} + bS_{B_\infty} - bS_B \tag{7.62}$$

Dacă la stabilirea echilibrului se realizează o repartiție uniformă a izotopilor în cele două specii chimice, rezultă:

$$S_{A_\infty} = S_{B_\infty}$$

iar relația (7.62) devine:

$$aS_A = aS_{B_\infty} + bS_{B_\infty} - bS_B = S_{B_\infty}(a+b) - bS_B \tag{7.63}$$

Din egalitatea $aS_{A_0} = S_{B_\infty}(a+b)$ rezultată din (7.61) avem:

$$S_{B_\infty} = \frac{a}{a+b}S_{A_0} \tag{7.64}$$

adică activitatea specifică la echilibru a speciei chimice inițial neactive se poate calcula din activitatea specifică inițială a speciei active și concentrațiile globale ale celor două specii participante la schimb (care sunt constante).

Exprimând pe S_A din (7.63) și apoi introducându-l în (7.60) avem:

$$\frac{d[S_B]}{dt} = \frac{R}{b}\left[\frac{a+b}{a}S_{B_\infty} - \frac{b}{a}S_B - S_B\right] = \frac{R}{b}\left[\frac{a+b}{a}S_{B_\infty} - \frac{a+b}{a}S_B\right]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau: $\frac{dS_B}{dt} = R\frac{a+b}{ab}[S_{B_\infty} - S_B]$ (7.65)

în care viteza reacției de schimb este exprimată numai printr-o singură mărime variabilă în timp, activitatea specifică S_B a speciei chimice BX care inițial nu este activă. Pentru a integra această ecuație diferențială, procedăm la separarea variabilelor:

$$\frac{dS_B}{(S_{B_\infty} - S_B)} = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot dt \quad \text{sau} \quad -\frac{d(S_{B_\infty} - S_B)}{(S_{B_\infty} - S_B)} = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot dt$$

care prin integrare conduce la:

$$-\ln(S_{B_\infty} - S_B) = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t + \text{constanta} \qquad (7.66)$$

Constanta de integrare se determină din condițiile limită:

la t = 0, $S_B = S_{B_0}$

adică $constanta = -\ln(S_{B_\infty} - S_{B_0})$ care introdusă în (7.66) rezultă:

$$\ln\frac{(S_{B_\infty} - S_{B_0})}{(S_{B_\infty} - S_B)} = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t \quad \text{sau:} \quad -\ln\frac{(S_{B_\infty} - S_B)}{(S_{B_\infty} - S_{B_0})} = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t \qquad (7.67)$$

Pentru a exprima într-o formă mai simplă această dependență de timp a vitezei de reacție, în locul activităților specifice se introduce gradul de schimb F, definit prin ecuația (7.18):

$$F = \frac{S_B - S_{B_0}}{S_{B_\infty} - S_{B0}}$$

În acest scop, la numărătorul expresiei de sub logaritmul din ecuația (7.67) adunăm și scădem mărimea constantă S_{B_0}:

$$-\ln\left[\frac{(S_{B_\infty} - S_{B_0}) - (S_B - S_{B_0})}{(S_{B_\infty} - S_{B_0})}\right] = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t$$

care, ținând cont de expresia gradului de schimb F, devine în final:

$$-\ln[1-F] = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t \qquad (7.68)$$

Aceasta este ecuația lui McKay în formă logaritmică. Ea poate fi scrisă și în formă exponențială:

$$1 - F = e^{-R\cdot\frac{a+b}{ab}\cdot t} \quad \text{sau:} \quad F = 1 - e^{-R\cdot\frac{a+b}{ab}\cdot t} \qquad (7.69)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare, activitatea specifică a speciei inițial active AX* scade exponențial în timp pe când activitatea specifică a speciei inițial neactive BX* crește după o lege invers exponențială, după cum este reprezentat în figura 7-1.

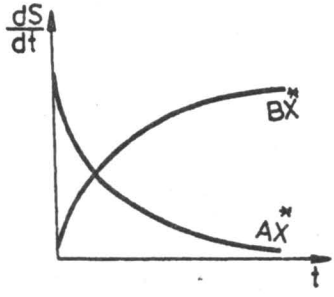


Fig. 7-1. *Variația în timp a activităților specifice ale speciilor chimice participante la schimbul izotopic.*

După cum rezultă din ecuația (7.68), reprezentarea grafică a mărimii -ln(1-F) în funcție de timp este o dreaptă ce trece prin originea coordonatelor și a cărei pantă depinde de concentrațiile molare totale ale celor două specii participante la reacția de schimb. În figura 7-2 este prezentată această dependență pentru diferite valori ale sumei concentrațiilor totale (a+b).

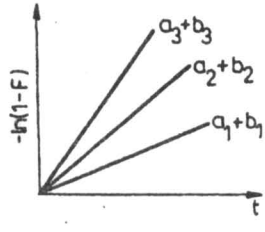


Fig. 7-2. *Dependență de timp a mărimii -ln(1-F) pentru diferite concentrații totale ale speciilor chimice AX și BX participante la schimb.* $(a_1+b_1)<(a_2+b_2)<(a_3+b_3)$

Forma logaritmică a ecuației lui McKay este mai comodă, de aceea prelucrarea rezultatelor experimentale obținute în studiul reacțiilor de schimb izotopic se face de obicei folosind această formă logaritmică.

7.4.3 Parametrii cinetici ai reacțiilor de schimb izotopic în sisteme omogene

a) **Viteza globală a reacțiilor de schimb**, R, se determină ușor din panta dreptei ce reprezintă dependența de timp a mărimii -ln[1-F]. Într-adevăr, pentru un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistem dat, în care concentrațiile totale ale speciilor AX și BX, adică a și b, precum și temperatura sunt constante, din ecuația (7.68) rezultă imediat că panta dreptei respective va fi: $tg\alpha = R \cdot \frac{a+b}{ab}$ de unde:

$$R = \frac{ab}{a+b} \cdot tg\alpha \qquad (7.70)$$

Așadar, se măsoară experimental activitatea specifică a speciei chimice inițial inactive, S_B, la diferite momente de timp cronometrate din momentul declanșării reacției, considerat t = 0, apoi se măsoară (sau se calculează cu relația (7.64) activitatea specifică la echilibru a aceleiași specii chimice, S_{B_∞} și se obține astfel cu relația (7.19) gradul de schimb, F, la momentele corespunzătoare de timp. Se reprezintă grafic -ln(1-F) funcție de timp și din panta dreptei astfel obținute, cunoscând concentrațiile totale a și b, folosite în experiența respectivă, cu relația (7.60) se obține viteza globală a reacției de schimb, R. Această viteză depinde evident, după o anumită lege, de concentrațiile globale a și b, ale speciilor reactante.

b) **Constanta de viteză k, a reacției de schimb izotopic** reprezintă unul din parametrii cinetici fundamentali ai acestei reacții. Valoarea sa numerică se poate găsi ușor din valoarea vitezei globale R și concentrațiile globale **a** și **b** ale speciilor chimice participante la schimb, dacă în prealabil se determină ordinele parțiale de reacție **m** și **n** în raport cu fiecare reactant. Într-adevăr, expresia vitezei reacției este:

$$R = k \cdot a^m \cdot b^n \qquad (7.71) \qquad \text{de unde} \qquad k = \frac{R}{a^m \cdot b^n} \qquad (7.72)$$

Spre deosebire de R, constanta de viteză k nu depinde de concentrațiile speciilor participante la schimb, dar depinde evident de temperatură.

c) **Ordinele parțiale și ordinul total al reacției de schimb izotopic** sunt de asemenea parametri cinetici importanți ce pot fi obținuți din studiul dependenței vitezei globale a reacției de schimb de concentrațiile speciilor chimice participante la schimb. Ordinul parțial în raport cu unul dintre reactanți este egal cu puterea la care intră concentrația acelui reactant în expresia vitezei globale de reacție (relația (7.71)). Ordinul total al reacției este suma ordinelor parțiale de reacție în raport cu fiecare reactant din sistem. Ordinul parțial în raport cu unul dintre reactanți se poate obține ușor dacă se efectuează mai multe experimente în care se menține constantă concentrația celuilalt reactant și se măsoară dependența vitezei globale a reacției R,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de concentrația reactantului în raport cu care se urmărește stabilirea ordinului parțial de reacție. De exemplu, pentru a determina ordinul parțial de reacție **m** în raport cu reactantul AX se vor efectua mai multe determinări ale vitezei globale R, la concentrații diferite **a**, menținând constantă concentrația **b** a speciei BX. Prin logaritmarea ecuației (7.71), în care vom nota $k' = k \cdot b^n$ = constant vom avea:

$$\ln R = \ln k' + m \ln a \qquad (7.73)$$

Reprezentând acum lnR funcție de lna se obține evident o dreaptă a cărei pantă va fi $tg\beta = m$, adică ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul AX. (vezi fig. 7.3)

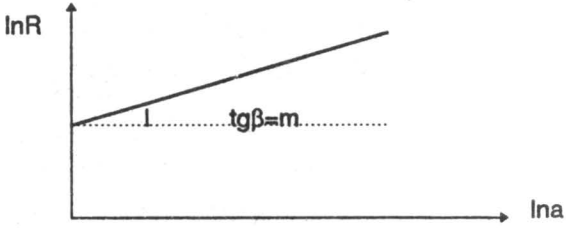


Fig. 7-3. *Determinarea grafică a ordinului parțial al reacției de schimb izotopic*

În mod analog, pentru a obține ordinul parțial al reacției în raport cu reactantul BX, se vor măsura vitezele globale ale reacției R la diferite concentrații b ale speciei BX, menținând de fiecare dată aceeași concentrație **a** pentru specia AX. Notând acum $k'' = ka^m = const$, relația (7.71) devine după logaritmare:

$$\ln R = \ln k'' + n \ln b \qquad (7.74)$$

care prin reprezentarea grafică a lui lnR funcție de lnb duce la o dreaptă a cărei pantă va fi tocmai ordinul parțial în raport cu reactantul BX: $tg\beta' = n$

Odată determinate ordinele parțiale în raport cu fiecare reactant, se obține ordinul global de reacție prin însumarea acestor ordine parțiale.

$$\nu = m + n \qquad (7.75)$$

Există și un alt mod de determinare a ordinului global al reacției de schimb izotopic, bazat pe stabilirea dependenței timpului de semischimb de concentrațiile reactanților. Se numește **timp de semischimb** $t_{1/2}$ intervalul de timp în care gradul de schimb, F, ajunge la valoarea F=1/2. Astfel, ecuația (7.68) în care se introduce timpul de semischimb devine:

$$-\ln(1-\frac{1}{2}) = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t_{1/2} \quad \text{sau} \quad \ln 2 = R \cdot \frac{a+b}{ab} \cdot t_{1/2} \qquad (7.76)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din care se obține imediat:

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot \frac{ab}{a+b} \cdot \frac{1}{R} \qquad (7.77)$$

În funcție de ordinul global al reacției de schimb, R va depinde diferit de concentrațiile reactanților **a** și **b**.

Dacă reacția este de ordin global unu, atunci:

$$R = k_1 \cdot a$$

Introducând această expresie a lui R în relația (7.77) rezultă:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 a} \cdot \frac{ab}{a+b}$$

care dacă a = b, devine: $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{2k_1}$ (7.78)

Acesta este cazul unei reacții de schimb izotopic al atomilor unui element dat în interiorul unei molecule (schimb intramolecular). Un astfel de schimb este de ordin global unu și timpul de semischimb nu depinde de concentrația speciei chimice respective, fiind o constantă la temperatură dată. Deci, pentru reacții de ordin unu, timpul de semischimb este independent de concentrațiile speciilor reactante. Această situație nu se întâlnește doar în cazul schimbului intramolecular ci și în cazul când la schimb participă două specii chimice diferite, dar etapa determinantă de viteză o reprezintă transformările ce au loc numai într-o anumită specie din cele participante la schimb.

Dacă reacția este de ordin global doi, atunci expresia vitezei globale de reacție este de forma:

$$R = k_2 \cdot a \cdot b$$

sau dacă cei doi reactanți au concentrații egale:

$$R = k_2 \cdot a^2$$

Introducând această expresie a lui R în ecuația (7.77) avem:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2ak_2} \quad \text{sau} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2(a+b)} \qquad (7.79)$$

Deci, în cazul reacțiilor de ordin global doi, timpul de semischimb este invers proporțional cu suma concentrațiilor speciilor participante la schimb. O astfel de dependență este caracteristică reacțiilor bimoleculare, cum ar fi spre exemplu,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimbul izotopic al mercurului între compușii organomercurici și halogenuri de mercur:

$$C_2H_5HgBr + Hg^*Br_2 \rightleftharpoons C_2H_5Hg^*Br + HgBr_2$$

d) Energia de activare a reacției de schimb izotopic se poate obține din variația constantei de viteză a schimbului cu temperatura și reprezintă un alt parametru cinetic important al acestei reacții. Dependența de temperatură a constantei de viteză este dată de cunoscuta ecuație a lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (7.80)$$

în care: E_a - este energia de activare a reacției;

A - factorul preexponențial sau factorul de frecvență;

R - constanta universală a gazelor perfecte;

T - temperatura absolută (în kelvini).

Logaritmând ecuația (7.80) se obține:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (7.81)$$

care este ecuația unei drepte în coordonate lnk funcție de $\frac{1}{T}$.

Deci determinând experimental constanta de viteză k la diferite temperaturi și reprezentând apoi logaritmul natural al acestei constante funcție de inversul temperaturii absolute, se obține o dreaptă a cărei pantă este: $tg\varphi = -\frac{E_a}{R}$ de unde se obține:

$$E_a = -R \cdot tg\varphi \qquad (7.82)$$

energia de activare fiind exprimată în unități de măsură ce depind de unitățile în care se exprimă constanta universală a gazelor perfecte, R (de obicei $KJ \cdot mol^{-1}$). Ordonata la origine a dreptei obținute prin reprezentarea grafică a relației (7.81) este logaritmul natural al factorului preexponențial, determinarea ei permițând deci obținerea și a acestui parametru cinetic.

În prezent toți acești parametri cinetici se obțin cu ajutorul calculatoarelor prin aplicarea unor programe adecvate de regresie liniară fără să fie necesare reprezentările grafice propriu-zise. Prin aceasta se elimină și erorile experimentale cauzate de caracterul, în mare măsură subiectiv, al trasării graficului prin sau printre punctele obținute experimental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.5 Tipuri de procese de redistribuire a izotopilor

Redistribuirea izotopilor într-un sistem dat poate avea loc ca urmare a unor procese diferite ce au consecințe diferite asupra compoziției sistemului.

1. Procese care au ca rezultat numai redistribuirea izotopilor între anumite părți componente ale sistemului sau faze ale acestuia. În acest caz nu se produc modificări macroscopice în sistem, nu au loc reacții chimice obișnuite și în consecință compoziția sistemului rămâne neschimbată. Aceste procese pot fi puse în evidență numai cu ajutorul metodelor bazate pe marcarea izotopică. Din această categorie fac parte marea majoritate a proceselor de schimb izotopic pe care le-am întâlnit până acum în cadrul acestui capitol. Cauza care determină aceste procese este scăderea energiei libere a sistemului pe seama creșterii entropiei sale.

2. Există și procese în care redistribuirea izotopilor între specii chimice sau faze diferite ale sistemului are loc ca urmare a unor transformări chimice obișnuite. Cauza acestor procese în cazul general poate să fie micșorarea energiei libere a sistemului atât pe seama scăderii energiei interne cât și pe seama creșterii entropiei sistemului.

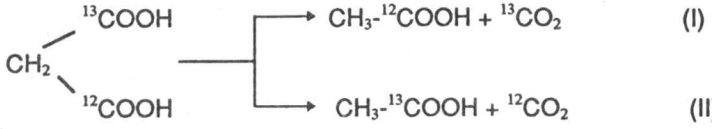
Principala caracteristică a acestor două tipuri de procese o constituie faptul că ele se desfășoară spontan și au ca rezultat uniformizarea compoziției izotopice în sistem.

3. Un alt tip de procese de redistribuire a izotopilor sunt cele induse de transformările la nivelul nucleelor atomice (reacții ale "atomilor fierbinți"). De exemplu, dacă se iradiază cu neutroni termici o bromură de alchil, cum ar fi C_2H_5Br, atunci în urma reacției nucleare (n, γ) se formează izotopul radioactiv al bromului sub forma mai multor specii chimice ca: $C_2H_5Br^*$, Br_2^* și Br^{*-}. Se constată practic că în acest caz conținutul relativ al bromului radioactiv în aceste forme chimice nu este același, ci diferă de la o formă chimică la alta. Prin urmare avem de-a face în acest caz cu un proces ce are ca rezultat perturbarea distribuției uniforme a izotopilor între diferite specii chimice.

4. Să menționăm de asemenea și procesele cauzate de neechivalența legăturilor chimice dintre izotopi diferiți în cadrul anumitor molecule , precum și de neidentitatea proprietăților termodinamice și cinetice ale unor izotopi diferiți. De

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exemplu, studiindu-se reacția de decarboxilare a acidului malonic marcat izotopic cu $^{13}_{6}C$ la una din grupările carboxilice, conform schemei:



s-a constatat că produșii reacției de descompunere rezultați ca urmare a scindării legăturii ^{12}C-^{13}C (reacția I) sunt în cantități cu aproximativ 11% mai mici decât cei rezultați în reacția II, ca urmare a scindării legăturii ^{12}C-^{12}C. Ca urmare a acestui efect izotopic, apare o distribuție neuniformă a ^{13}C între cele două specii chimice rezultate, acidul acetic având un conținut mai mare de ^{13}C decât dioxidul de carbon.

Așadar, dacă în primele două cazuri de schimb izotopic se pornește de la ipoteza identității tuturor proprietăților fizico-chimice ale izotopilor ce iau parte la procesele de redistribuire și rezultatul acestor procese este uniformizarea compoziției izotopice a speciilor chimice respective, în ultimele două cazuri menționate se are în vedere ipoteza opusă, a existenței unor efecte izotopice termodinamice și cinetice, rezultatul proceselor de redistribuire a izotopilor fiind o perturbare a echidistribuției acestora în formele chimice rezultate.

În mod obișnuit, prin reacții de schimb izotopic înțelegem numai procesele din primele două categorii menționate mai sus.

7.6 Reacții simple și complexe de schimb izotopic

Se numesc **simple**, indiferent de mecanismul lor, acele reacți de schimb izotopic la care participă numai două specii chimice care conțin unul sau mai mulți atomi echivalenți ai elementului participant la schimb. În formă foarte generală, asemenea reacții simple de schimb izotopic pot fi reprezentate astfel:

$$mAX_n^* + nBX_m \rightleftharpoons mAX_n + nBX_m^*$$

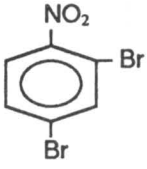
Ca exemplu concret, putem considera reacția în mediu omogen:

$$C_2H_5Br + LiBr^* \rightleftharpoons C_2H_5Br^* + LiBr$$

Vom numi **complexe**, acele reacții de schimb izotopic la care iau parte specii chimice care conțin mai mulți atomi neechivalenți, ce se găsesc în poziții diferite în structura speciei respective sau sunt în stări de oxidare diferite.

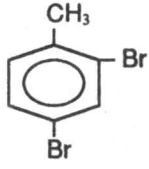
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă atomii elementului dat, capabili să ia parte la schimb, nu sunt echivalenți din punct de vedere chimic, atunci fiecare atom din prima specie reactantă va participa la schimb cu atomii celei de-a doua specii, cu viteze de schimb diferite. Astfel de reacții complexe pot fi întâlnite atât la compușii organici cât și în cazul celor anorganici. De exemplu, în cazul schimbului izotopic între:



I

și

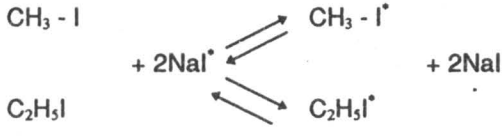


II

trebuie avut în vedere nu numai schimbul atomilor de brom din poziția orto a compusului I cu atomii de brom din poziția orto a compusului !I, ci și schimbul posibil cu atomii de brom din poziția para a compusului II, precum și celelalte combinații posibile.

O situație analogă, deși mai puțin complexă, se întâlnește și în cazul schimbului de brom în sistemul 2,4-dibromnitrobenzen-bromură de sodiu, ca urmare a neechivalenței chimice dintre cei doi atomi de brom din pozițiile orto și para ale nucleului aromatic.

Tot complexe sunt și reacțiile des chimb izotopic la care iau parte mai mult decât două specii chimice. De exemplu,

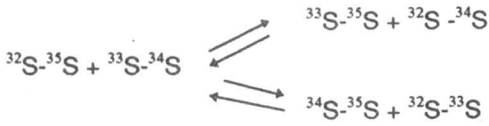


Se numește **schimb izotopic homomolecular** o reacție de schimb izotopic între specii identice din punct de vedere chimic dar care diferă prin compoziția izotopică. Cel mai simplu exemplu de acest gen îl constituie schimbul dintre hidrogen molecular și deuteriu:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

Dacă la un schimb homomolecular iau parte molecule diatomice care conțin mai mulți izotopi sau molecule ce conțin doi izotopi dar mai mult de doi atomi în moleculă, apar evident reacții paralele de schimb izotopic. Așa de exemplu, în cazul schimbului izotopic între molecule de sulf elementar putem avea:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Și aceste reacții de schimb homomolecular sunt tot reacții complexe, a căror tratare teoretică este evident mai dificilă decât în cazul reacțiilor simple tratate în paragrafele precedente ale acestui capitol.

7.7 Schimbul izotopic în sisteme eterogene

Schimbul izotopic poate avea loc și în sisteme eterogene solid-lichid (soluție), solid-gaz sau lichid (soluție)-gaz. În acest caz, inițial atomii marcați, sunt distribuiți uniform în una dintre faze, de obicei în cea lichidă sau gazoasă, iar uniformizarea concentrației acestora și deci, realizarea echilibrului, se vor face fie prin recristalizări repetate ale fazei solide, fie prin schimbul de la interfața dintre cele două faze urmat de difuzia atomilor schimbați în interiorul fazei solide sau lichide. Viteza reacției de schimb izotopic va depinde de vitezele de difuzie în cele două faze și de viteza de schimb prin interfață, și va fi determinată de procesul care decurge mai lent.

Să considerăm cele două cazuri limită care pot fi întâlnite în practică.

1. Procesul de schimb este guvernat de reacția de schimb prin interfață, vitezele de difuzie în ambele faze fiind mult mai mari decât viteza de schimb prin interfață. În acest caz se respectă tot o lege exponențială a dependenței gradului de schimb de timp și toate relațiile deduse în cazul schimbului omogen rămân valabile și pentru schimbul între faze diferite. Aceste relații rămân valabile și atunci când numărul de atomi participanți la schimb din soluție sau din faza gazoasă este mult mai mic decât numărul de atomi participanți la schimb care se găsesc pe suprafața fazei solide. Acesta este cazul schimbului izotopic între soluții diluate și precipitate fine cu o suprafață specifică mare.

Dacă în locul concentrațiilor substanțelor participante la reacția de schimb se introduc numerele de atomi ai elementului participant la schimb, de pe suprafața fazei solide $N_{(s)}$ și respectiv din soluție, $N_{(sol)}$, iar viteza reacției de schimb se exprimă prin numărul de atomi N, schimbați în unitatea de timp, atunci ecuația logaritmică a gradului de schimb va fi de forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\ln(1-F) = \frac{N_{(s)} + N_{(sol)}}{N_{(s)} \cdot N_{(sol)}} \cdot N \cdot t \qquad (7.83)$$

iar timpul de semischimb va avea expresia:

$$t_{1/2} = \frac{N_{(s)} \cdot N_{(sol)}}{N_{(s)} + N_{(sol)}} \cdot \frac{\ln 2}{N} \qquad (7.84)$$

2. Procesul de schimb este guvernat de difuzie, viteza de difuzie în una dintre faze fiind mult mai mică decât viteza procesului de schimb prin interfață. În acest caz pentru deducerea dependenței gradului de schimb de timp este necesar să se ia în considerare difuzia în fiecare din cele două faze implicate în schimb. Pentru simplitate, să considerăm cazul când în una dintre faze, egalizarea concentrației se realizează rapid (ca urmare a unei agitări intense, de exemplu) iar viteza procesului de schimb izotopic este determinată numai de viteza de difuzie în cealaltă fază, neexistând gradient de concentrație în prima fază. Un astefl de caz îl constituie schimbul între un solid și un gaz sau un solid și o soluție supusă permanent agitației mecanice intense.

Vom considera faza solidă de forma unei plăci cu fețe paralele, având grosimea 2ε (fig. 7-4) imersată în soluția (sau gazul) care conține atomii radioactivi.

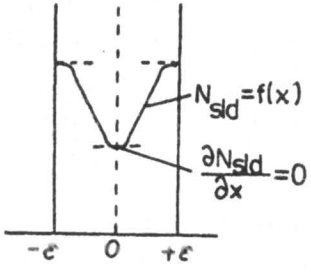


Fig. 7-4. *Forma curbei de distribuție a atomilor radioactivi într-o placă subțire în cazul reacției de schimb izotopic eterogen controlat prin difuzia în una dintre faze.*

Raportul dintre aria fețelor laterale ale plăcii și grosimea acesteia este suficient de mare pentru a putea neglija difuzia prin fețele înguste ale plăcii și tot schimbul se produce numai prin fețele laterale.

Modificarea concentrației atomilor radioactivi în faza solidă la o temperatură dată, este o funcție de timp și de distanța x de la interfață și este exprimată de legea lui Fick:

$$\frac{\partial \cdot N^*_{(s)}}{\partial \cdot t} = D \frac{\partial^2 \cdot N^*_{(sol)}}{\partial \cdot x^2} \qquad (7.85)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care $N_{(s)}^*$ reprezintă concentrația atomilor radioactivi în faza solidă (în atomi/cm^3) iar D este coeficientul de difuzie al atomilor radioactivi în faza solidă (în cm^2/s).

Pentru a putea rezolva această ecuație diferențială se impun anumite condiții inițiale și limită, și anume:

- schimbul are loc numai prin fețele laterale ale plăcii;

- în interiorul soluției atomii radioactivi sunt distribuiți uniform, nu există gradient de concentrație (soluția este intens agitată) iar concentrația lor este $N_{(sol)}^*$;

- în momentul inițial de timp numai soluția conține atomi radioactivi cu concentrația $N_{0(sol)}^*$;

- procesul de difuzie are loc simetric prin cele două fețe laterale ale plăcuței și ca atare, nu are loc transfer de atomi radioactivi prin planul paralel cu fețele laterale ce trece prin mijlocul plăcuței (la x = 0);

- la suprafața plăcuței, în contact cu soluția sunt îndeplinite următoarele două condiții: 1. fluxul de atomi radioactivi din soluție este egal cu fluxul aceloraşi atomi prin interfață spre interiorul soluției și 2. schimbul între faza lichidă și suprafața plăcuței este rapid astfel încât concentrațiile atomilor radioactivi în interiorul soluției și la suprafața plăcuței sunt egale între ele.

Dacă aceste condiții sunt îndeplinite, ecuația diferențială (7.85) poate fi rezolvată obținându-se o soluție care exprimă dependența concentrației atomilor radioactivi din plăcuță de distanța x de la interfață și de timp. Rezolvarea matematică a acestei ecuații diferențiale este o problemă destul de complicată, dar ne vom limita doar la prezentarea soluției care se obține. În acest scop să introducem câteva notații prin intermediul cărora expresia gradului de schimb devine relativ simplă. Vom nota cu $V_{(s)}$ și $V_{(sol)}$ volumele fazei solide și respectiv, soluției (în cm^3) iar cu $N_{(s)}$ și $N_{(sol)}$ concentrațiile respective ale atomilor participanți la schimb (în atomi/cm^3). Activitatea specifică a fazei solide va fi: $S_{(s)} = \frac{N_{(s)}^*}{N_{(s)}}$ și analog, cea a soluției $S_{(sol)} = \frac{N_{(sol)}^*}{N_{(sol)}}$. Vom exprima timpul τ prin intermediul coeficientului de difuzie: $\tau = \frac{Dt}{\varepsilon^2}$ iar distanța de la interfață $\delta = \frac{x}{\varepsilon}$. Raportul dintre numărul de atomi participanți la schimb din cele două faze este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C = \frac{V_{(s)} \cdot N_{(s)}}{V_{(sol)} \cdot N_{(sol)}}$$

Dacă presupunem că faza solidă este formată din n plăcuțe identice având fiecare volumul $V_{(s)}$, atunci acest raport devine:

$$C = n \cdot \frac{V_{(s)} \cdot N_{(s)}}{V_{(sol)} \cdot N_{(sol)}}$$

Cu aceste notații soluția ecuației diferențiale (7.85) se obține de forma:

$$S_{(s)}(\delta, \tau) = \frac{1}{1+C} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2C}{C(C+1)+\alpha_i^2} \cdot \frac{\cos(\alpha_i \delta)}{\cos \alpha_i} \exp[-\alpha_i^2 \tau] \qquad (7.86)$$

$$S_{(sol)}(\tau) = \frac{1}{1+C} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2C}{C(C+1)+\alpha_i^2} \cdot \exp[-\alpha_i^2 \tau] \qquad (7.87)$$

în care α_1 este rădăcină nenulă a ecuației transcedentale

$$\alpha \cdot \cot g \alpha + C = 0 \qquad (7.88)$$

unde prin α s-a notat: $\alpha = \frac{\varepsilon}{\sqrt{D \cdot \tau}} = \frac{\varepsilon^2}{D\sqrt{t}}$.

La stabilirea echilibrului, adică la $t = \infty$ rezultă:

$$S_{\infty(sol)} = S_{\infty(s)} = \frac{1}{1+C} \qquad (7.89)$$

Pe baza relației de definiție a gradului de schimb avem:

$$1 - F = 1 - \frac{A_{(s)}}{A_{\infty(s)}} \qquad (7.90)$$

unde $A_{(s)}$ și $A_{\infty(s)}$ sunt activitățile fazei solide la timpul t și respectiv la echilibru. Dacă prin indice "0" se notează activitățile inițiale iar prin indice "∞" cele la echilibru, atunci pe baza conservării activității totale din sistem, avem:

$$A_{0(sol)} = A_{(sol)} + A_{(s)} = A_{\infty(sol)} + A_{\infty(s)}$$

și $\quad A_{(sol)} = V_{(sol)} \cdot N_{(sol)} \cdot S_{(sol)}$;

$$A_{\infty(sol)} = V_{(sol)} \cdot N_{(sol)} \cdot S_{\infty(sol)}$$

Ținând cont de (7.89) și (7.90) rezultă:

$$1 - F = \frac{1+C}{C}[S_{(sol)} - S_{\infty(sol)}] \qquad (7.91)$$

În cazul când izotopul radioactiv se află inițial în faza solidă, vom avea:

$$S'_{(s)}(\delta, \tau) = 1 - S_{(s)}(\delta, \tau) \qquad (7.92)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S'_{(sol)}(\tau) = 1 - S_{(sol)}(\tau) \tag{7.93}$$

La echilibru:

$$S'_{\infty(s)} = S'_{\infty(sol)} = \frac{C}{1+C} \tag{7.94}$$

și $$1 - F' = 1 - \frac{A_{(s)}}{A_{\infty(s)}} \tag{7.95}$$

Ținând cont că $A_{(s)} + A_{(sol)} = A_{0(s)}$, relația (7.95) devine:

$$1 - F' = \frac{1+C}{C}[S'_{(sol)} - S'_{\infty(sol)}] \tag{7.96}$$

Variația activității specifice în funcție de timp în ambele cazuri analizate este reprezentată în figura 7-5.

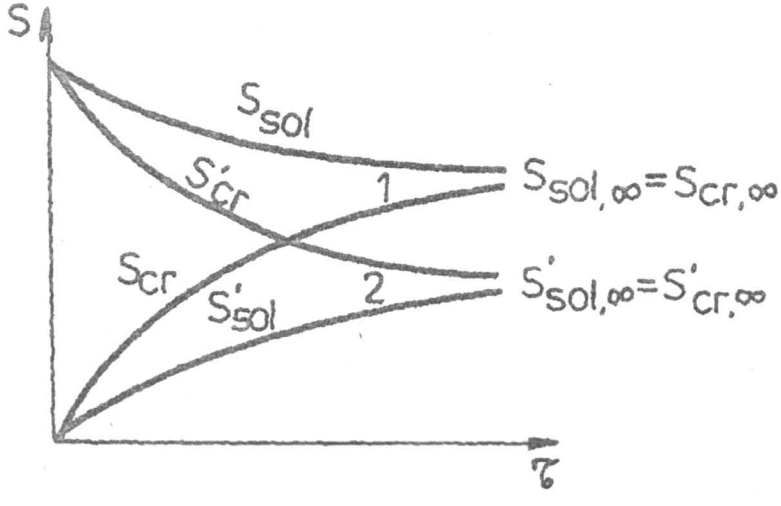


Fig. 7-5. *Variația activității specifice a formelor participante la schimb într-o reacție de schimb izotopic eterogen controlat prin difuzia în una dintre faze când izotopul radioactiv se găsește inițial în faza lichidă (1) și respectiv în cea solidă (2).*

Expresii concrete ale gradului de schimb funcție de timp și de distanța de la interfața solid-fluid se pot obține și pentru cazurile când faza solidă are forma unei sfere sau a unui cilindru. În toate aceste cazuri gradul de schimb depinde numai de timp și de coeficientul de difuzie în faza solidă iar determinarea experimentală a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

gradului de schimb reprezintă o metodă de determinare a coeficienților de difuzie în solide.

În afara cazurilor considerate până acum, schimbul izotopic eterogen este posibil și între două faze solide prin intermediul unei faze gazoase sau lichide. Un astfel de schimb are loc, de exemplu, dacă cele două faze solide sunt plasate într-o incintă închisă ermetic în care se stabilește o anumită presiune de vapori la o temperatură dată. Atomii care se evaporă de pe suprafața uneia dintre fazele solide vor condensa pe suprafața celeilalte și invers. Prin urmare, viteza reacției de schimb va fi determinată de viteza de evaporare și de geometria incintei respective (dimensiunile, aria suprafeței interioare, poziția relativă a suprafețelor fazelor solide participante la schimb, etc.). În cazul general, cinetica schimbului va fi influențată de asemenea, de difuzia în cele două faze solide care au aceeași compoziție chimică, diferind doar prin compoziția lor izotopică.

7.8 Metode de separare a formelor chimice într-o reacție de schimb izotopic

În studiul experimental al reacțiilor de schimb izotopic, o problemă deosebit de importantă o reprezintă separarea rapidă a speciilor chimice participante la schimb. Aceasta se poate realiza prin metode fizice și prin metode chimice.

Dintre metodele fizice frecvent întâlnite în practică vom menționa în primul rând metodele de separare bazate pe diferența dintre coeficienții de distribuție ai speciilor chimice respective în solvenți nemiscibili între ei, metode deosebit de practice în studiul reacțiilor de schimb izotopic între compuși organici și compuși anorganici, cum ar fi de exemplu, schimbul iodului între o iodură de alchil și iodură de potasiu. În astfel de cazuri, sistemul de extracție este constituit din apă (sau o soluție tampon) și un solvent organic (benzen, cloroform, tetraclorură de carbon, etc.).

Un alt procedeu fizic de separare se bazează pe diferența de volatilitate dintre speciile chimice implicate în reacția de schimb. De exemplu, în studiul schimbului izotopic al mercurului între compuși organomercurici și halogenuri de mercur, separarea se poate realiza ușor prin evaporarea compușilor organomercurici la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperaturi la care presiunea de vapori a halogenurilor de mercur este practic neglijabilă.

Diferența de solubilitate a formelor chimice participante la schimb sau variația bruscă cu temperatura a solubilității unuia dintre componenți este de asemenea frecvent utilizată ca procedeu de separare. Cel mai simplu exemplu îl constituie chiar prima reacție de schimb izotopic studiată experimental, cea dintre $Pb^*(NO_3)_2$ și $PbCl_2$. Această metodă se utilizează frecvent în studiul reacțiilor de schimb dintre compușii organici și cei anorganici ai fosforului, germaniului, staniului, stibiului, plumbului, taliului, bismutului, etc.

Se menționează în literatura de specialitate și metode de separare bazate pe diferența între valorile coeficienților de difuzie ai speciilor chimice participante la schimb. Această metodă poate fi utilizată doar în cazul reacțiilor de schimb izotopic care decurg suficient de lent deoarece separarea pe această cale necesită timp destul de îndelungat.

Toate metodele fizice de separare a speciilor chimice în reacțiile de schimb izotopic au două neajunsuri principale:

a) Pentru realizarea separării adesea sunt necesare intervale de timp relativ mari, în decursul cărora poate avea loc un schimb suplimentar;

b) De cele mai multe ori prin aceste metode nu se realizează o separare totală a speciilor chimice respective, ceea ce duce la necesitatea introducerii unor corecții în interpretarea rezultatelor obținute experimental.

În categoria metodelor chimice de separare intră toate procedeele bazate pe precipitarea uneia dintre speciile participante la schimb ca urmare a unei reacții chimice adecvate. De exemplu, în cazul studiului schimbului izotopic prin transfer de electroni dintre taliul monovalent și cel trivalent separarea formelor chimice se realizează practic instantaneu fie prin precipitarea taliului trivalent sub formă de hidroxid, $Tl(OH)_3$, fie prin precipitarea taliului monovalent sub formă de bromură, TlBr, sau de cromat, Tl_2CrO_4.

Principalul neajuns al procedeelor chimice de separare constă în faptul că adesea reacțiile chimice care conduc la separarea unuia dintre compuși provoacă un așa numit "schimb indus" care poate introduce erori în interpretarea datelor obținute experimental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O condiție esențială pentru obținerea unor date corecte în studiul reacțiilor de schimb izotopic o constituie puritatea chimică a formelor obținute după separare. În cazul când concentrația acestor forme chimice participante la schimb este suficient de mare, impuritățile se pot datora fie separării incomplete (de exemplu în cazul separării prin extracție) fie formării unor cristale mixte (la separarea bazată pe precipitarea uneia dintre formele chimice). Deoarece în astfel de cazuri, impuritățile sunt de regulă în cantități semnificative, puritatea formelor separate poate fi controlată prin procedee fizico-chimice sau analitice obișnuite. Atunci când concentrația unuia dintre componenții sistemului de schimb izotopic este foarte mică, trecerea unei părți a acestuia în cealaltă substanță în procesul de separare, nu poate fi pusă în evidență prin procedee analitice sau fizico-chimice obișnuite. În acest caz trebuie folosite metode indirecte de stabilire a purității: determinarea coeficientului de distribuție al substanței separate din sistem, între doi solvenți nemiscibili între ei, determinarea constantei de fracționare în procesele de cocristalizare izomorfă sau izodimorfă, observarea variației activității specifice a substanței separate din sistemul de schimb izotopic ca urmare a unor recristalizări repetate în prezența unor purtători, și altele. Compararea coeficienților de distribuție și constantelor de fracționare cu valorile corespunzătoare pentru compusul pur sau invariabilitatea activității specifice după recristalizări repatate, pot constitui dovezi că substanța astfel separată din sistemul de schimb izotopic este pură sau eventual conține impurități.

7.9 Factori care influențează reacțiile de schimb izotopic

În studiul reacțiilor de schimb izotopic trebuie avut în vedere faptul că acestea sunt foarte sensibile la acțiunea unor factori cum ar fi acțiunea catalitică a materialului din care este făcut vasul de reacție, prezența luminii sau altor radiații electromagnetice, precum și a unor impurități chiar și în cantități extrem de mici, etc. De exemplu, viteza reacției de schimb prin transfer de electroni între Fe^{3+} și Fe^{2+} sub formă de complecși cu EDTA, crește în prezența sticlei, parafinei, polistirenului sau nichelului și dimpotrivă, scade în prezența unor cationi polivalenți. De asemenea, schimbul izotopic al uraniului tetravalent și hexavalent devine de circa 20 de ori mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rapid dacă sistemul este iradiat cu lumină din vizibil, în comparație cu cel realizat în absența luminii. Astfel de exemple sunt foarte numeroase.

Una din dificultățile cele mai des întâlnite în studiul reacțiilor de schimb izotopic este așa numitul "schimb de nul" care se poate datora fie separării incomplete a speciilor chimice participante la schimb, fie schimbului indus. Acesta din urmă apare ca urmare a faptului că în procesul de separare, mai ales când aceasta se realizează prin precipitarea uneia din speciile participante la schimb, se pot forma intermediari care pot schimba foarte rapid anumiți atomi.

Când astfel de efecte sunt reproductibile, corecțiile respective pot fi făcute relativ ușor.

Să considerăm ecuația de schimb dintre speciile AX^* și BX:

$$AX^* + BX \rightleftarrows AX + BX^*$$

Presupunem că separarea acestor forme chimice se face prin precipitarea speciei AX. În cursul separării, un anumit număr de atomi X, care anterior separării erau în specia chimică X^*, pot trece în AX ca urmare a schimbului ce are loc în timpul separării (aceasta nu este instantanee), ca urmare a separării incomplete sau ca urmare a ambelor procese semultan. În acest caz, relația dintre gradul real de schimb, F, la momentul de timp t și gradul aparent de schimb $\overline{F}$, la același moment de timp, este dată de expresia:

$$F = 1 - \frac{1-\overline{F}}{1-\overline{F}_0} = \frac{\overline{F}-\overline{F}_0}{1-\overline{F}_0} \qquad (7.97)$$

în care $\overline{F}_0$ este gradul de schimb observat după separarea în momentul de timp t = 0 (schimbul aparent de nul). În același timp, gradul real de schimb este dat și de relația:

$$F = \frac{S - S_0}{S_\infty - S_0} \qquad (7.98)$$

în care s-a notat:

S - activitatea specifică la momentul de timp t a formei inițial inactive;

S_0 - activitatea specifică a formei inițial inactive la momentul t = 0;

S_∞ - activitatea specifică de echilibru.

Dacă reacția de schimb care are loc până în momentul separării, este o recție de schimb omogen simplu care respectă ecuația lui McKay, atunci introducând expresia gradului de schimb din (7.98) în (7.68) obținem:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln\left[1-\frac{S-S_0}{S_\infty-S_0}\right]=\ln\left[\frac{S_\infty-S}{S_\infty-S_0}\right]=-\frac{a+b}{ab}\cdot R\cdot t$$

care se poate scrie sub forma:

$$\ln(S_\infty-S)=-\frac{a+b}{ab}\cdot R\cdot t+\ln(S_\infty-S_0) \qquad (7.99)$$

În mod analog, ținând cont de (7.97) se obține:

$$\ln(1-\overline{F})=-\frac{a+b}{ab}\cdot R\cdot t+\ln(1-\overline{F}_0) \qquad (7.100)$$

Din aceste două ultime relații rezultă că dacă vom reprezenta grafic $\ln(S_\infty-S)$ sau $\ln(1-\overline{F})$ funcție de timp, vom obține o dreaptă cu aceeași pantă ca și cea a dependenței ln(1-F) de timp, dar care va avea ordonata la origine $\ln(S_\infty-S_0)$ respectiv $\ln(1-\overline{F}_0)$. Pentru determinarea vitezei reacției de schimb putem folosi așadar oricare dintre aceste reprezentări grafice care sunt drepte cu aceeași pantă din care se obține viteza globală a reacției de schimb, R.

Să menționăm că utilizarea relațiilor (7.99) și (7.100) pentru obținerea vitezei globale a reacției de schimb, este posibilă numai dacă efectele datorate schimbului de nul sau separării incomplete a speciilor reactante, sunt reproductibile.

7.10 Stabilirea timpului optim al reacției de schimb izotopic

În studiul reacțiilor de schimb izotopic prezintă o deosebită inportanță determinarea cu maximă precizie a vitezei globale de schimb, R. Erorile experimentale în determinarea acesteia depind în primul rând de intervalul de timp în care a avut loc schimbul.

Să considerăm din nou o reacție de schimb izotopic în forma sa generală:

$AX^* + BX \rightleftarrows AX + BX^*$

Dacă inițial întreaga activitate este conținută numai în compusul AX iar urmărirea reacției de schimb se face prin măsurarea activității acestei specii chimice, atunci legea logaritmică a lui McKay poate fi scrisă sub forma:

$$\ln\left[1-\frac{S_{A0}-S_A}{S_{A_0}-S_{A_\infty}}\right]=-\frac{a+b}{ab}\cdot R\cdot t \qquad (7.101)$$

în care gradul de schimb F este înlocuit prin expresia sa din relația (7.18):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$F = \frac{S_{A_0} - S_A}{S_{A_0} - S_{A_\infty}}$$

Aducând la același numitor expresia de sub logaritm din (7.101) și ținând cont că la echilibru: $S_{A_\infty} = \frac{a}{a+b} S_{A_0}$, rezultă:

$$\ln\left[1 - \frac{S_{A0} - S_A}{S_{A_0} - S_{A_\infty}}\right] = \ln\left[\frac{S_A - S_{A_\infty}}{S_{A_0} - S_{A_\infty}}\right] = \ln\left[\frac{S_A - \frac{a}{a+b} S_{A_0}}{S_{A_0} - \frac{a}{a+b} S_A}\right]$$

care după transformări simple, devine:

$$\ln\left[\frac{S_A}{S_{A_0}}\left(\frac{a}{b} + 1\right) - \frac{a}{b}\right] = -\frac{a+b}{ab} \cdot R \cdot t \qquad (7.102)$$

Este ușor de observat că eroarea cu care se determină experimental R depinde practic de erorile de măsurare a activităților specifice S_A și S_{A_0} deoarece celelalte mărimi ce intră în expresia lui R, adică timpul t și concentrațiile globale ale speciilor chimice AX și BX, a și respectiv b, se pot măsura cu precizie mult mai mare.

Introducem notațiile:

$$X = \frac{S_A}{S_{A_0}} \text{ și } P = \frac{a+b}{ab} \cdot R \cdot t \qquad (7.103)$$

care introduse în (7.102) ne dau:

$$\ln\left[X\left(\frac{a}{b} + 1\right) - \frac{a}{b}\right] = -P \qquad (7.104)$$

sau în formă exponențială:

$$X\left(\frac{a}{b} + 1\right) - \frac{a}{b} = e^{-P}$$

din care explicitând pe X se obține:

$$X = \frac{b}{a+b}\left(e^{-P} + \frac{a}{b}\right) \qquad (7.105)$$

Se caută funcția:

$$-\frac{\partial \ln P}{\partial \ln X} = \frac{\frac{1}{P} \cdot dP}{\frac{1}{X} \cdot dX} = -\frac{X}{P} \cdot \frac{dP}{dX} = E\left(\frac{a}{b}, P\right) \qquad (7.106)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a găsi forma explicită a funcției $E\left(\frac{a}{b},P\right)$ calculăm mai întâi $\frac{dP}{dX}$, diferențiind expresia lui P din (7.104) în raport cu X:

$$\frac{dP}{dX}=-\frac{\frac{a}{b}+1}{X\left(\frac{a}{b}+1\right)-\frac{a}{b}}$$

care introdusă în (7.106) și ținând cont de (7.105) rezultă:

$$E\left(\frac{a}{b},P\right)=\frac{\frac{b}{a+b}\left(e^{-P}+\frac{a}{b}\right)}{P}\cdot\frac{\frac{a}{b}+1}{\frac{b}{a+b}\left(e^{-P}+\frac{a}{b}\right)\left(\frac{a}{b}+1\right)-\frac{a}{b}}$$

care după câteva regrupări de termeni și simplificări devine:

$$E\left(\frac{a}{b},P\right)=\frac{1}{P}\left(1+\frac{a}{b}e^{P}\right) \qquad (7.107)$$

Se determină acum minimul funcției $E\left(\frac{a}{b},P\right)$:

$$\frac{\partial\cdot E}{\partial\cdot P}=-\frac{1}{P^2}\left(1+\frac{a}{b}\cdot e^{P}\right)+\frac{1}{P}\cdot\frac{a}{b}\cdot e^{P}=0$$

din care rezultă condiția de minim:

$$e^{P}(P-1)=\frac{b}{a} \qquad (7.108)$$

Valorile expresiei E în funcție de P pentru diferite valori ale raportului $\frac{a}{b}$ sunt reprezentate grafic în figura 7-5:

Practic se procedează astfel: se determină experimental valoarea aproximativă a vitezei globale de schimb R, apoi din grafic se stabilește valoarea lui P (la a și b date) pentru care funcția E prezintă un minim. Cu această valoare a lui P se determină apoi timpul optim de schimb:

$$t_{optim}=\frac{P}{R}\cdot\frac{ab}{a+b} \qquad (7.109)$$

Folosind apoi acest timp optim de schimb se determină din nou valoarea mai exactă a vitezei globale de schimb, R.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

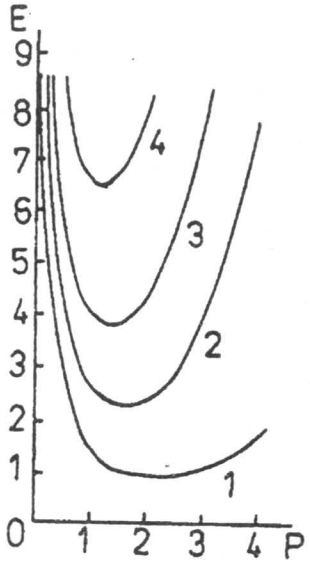


Fig. 7-6 *Dependența expresiei E de P pentru diferite valori ale raportului* $\frac{a}{b}$.

1. $\frac{a}{b}$ *=0,1; 2.* $\frac{a}{b}$ *=0,5; 3.* $\frac{a}{b}$ *=1; 4.* $\frac{a}{b}$ *=2.*

După cum rezultă din figura 7-6 pentru b > a domeniul în care E are valori minime este substanțial mai larg decât pentru a > b. Aceasta înseamnă că se obțin rezultate mai precise în studiul cineticii reacțiilor de schimb izotopic dacă substanța inițial activă este în concentrații mai mici decât cea inactivă.

7.11 Utilizarea schimbului izotopic în radiochimie

Procesele de schimb izotopic prezintă o importanță deosebită în studiul transformărilor chimice complexe care însoțesc diferitele procese ce au loc la nivelul nucleelor atomice.

Una din cele mai folosite metode de studiere a atomilor rezultați din procesele nucleare este folosirea purtătorilor izotopici corespunzători diferitelor forme chimice posibile ale elementului respectiv. Măsurând activitatea precipitatelor formate din acești purtători se poate deduce ce fracțiune din atomii rezultați în urma transformării nucleare se găsește în forma chimică corespunzătoare purtătorului utilizat. În practică în astfel de cercetări, în soluția ce conține atomii rezultați ca urmare a transformării nucleare se introduc purtătorii în formele chimice presupuse ca posibile pentru atomii rezultați iar ulterior acestea se separă printr-o metodă adecvată și li se măsoară radioactivitatea. Este evident că dacă în timpul separării între aceste forme chimice au loc procese de schimb izotopic, acestea duc la o redistribuire a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

radionuclidului între formele chimice inițiale. Ca rezultat, ponderea radionuclidului într-o formă chimică sau alta, după separare, nu va corespunde distribuției sale inițiale, în momentul formării sale în procesul nuclear studiat. Cu alte cuvinte, dacă nu se ține cont de schimbul izotopic rezultatele obținute pot fi false. Pentru a obține rezultate corecte este absolut indispensabilă studierea detaliată a posibilelor reacții de schimb izotopic între formele chimice studiate ale elementului respectiv. Cunoașterea reacțiilor de schimb izotopic precum și a cineticii acestora, este una din problemele esențiale în elaborarea metodelor de separare a izotopilor radioactivi și a izomerilor nucleari. Dacă între atomii ce intră în componența compusului inițial și cei rezultați ca urmare a procesului nuclear are loc un schimb izotopic mai mult sau mai puțin rapid, aceasta face imposibilă separarea izotopilor radioactivi rezultați de cei neradioactivi inițiali. De aceea, înainte de a alege un compus sau altul care să fie utilizat pentru separarea izotopilor formați în procesul nuclear, trebuie obținute informații sigure referitoare la posibilele reacții de schimb izotopic ale elementului de separat între substanța inițială și formele chimice posibile ale radionuclidului respectiv.

Una din particularitățile specifice ale stării coloidale a elementelor radioactive în soluții este viteza redusă a schimbului izotopic dintre particulele de radiocoloid și un compus ionic al aceluiași element care se adaugă în sistem. De aceea, studiul proceselor de schimb izotopic reprezintă una din metodele importante de punere în evidență a stării coloidale a elementelor radioactive în soluții.

Procesele de schimb izotopic prezintă o deosebită importanță în obținerea de compuși marcați, în studiul echivalenței sau neechivalenței unor legături chimice în molecule poliatomice, în studiul structurii combinațiilor complexe, în chimia analitică (metoda diluției izotopice, metoda analizei prin activare) și în numeroase alte domenii de cercetare în care se utilizează izotopi radioactivi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

INTRODUCERE....1

1. Obiectul de studiu şi scurt istoric al dezvoltării radiochimiei....1

2. Domeniile principale ale radiochimiei....4

3. Concepte fundamentale si clasificarea elementelor radioactive....5

Capitolul 1....8

DISTRIBUŢIA SUBSTANŢELOR RADIOACTIVE ÎNTRE O FAZĂ SOLIDĂ SI O FAZĂ LICHIDĂ....8

1.1 Importanţa proceselor de distribuţie în radiochimie. Concepte generale....8

1.2 Cristalizarea izomorfă si izodimorfă....9

1.2.1 Izomorfismul si izodimorfismul....9

1.2.2 Tipuri de cristale mixte....10

1.3 Legile coprecipitării....13

1.3.1 Coprecipitarea prin cocristalizare si prin adsorbţie....13

1.3.2 Legea lui O. Hahn si regula Fajans-Hahn....14

1.3.3 Legea lui Hlopin....16

1.3.4 Legea Henderson-Kracek....18

1.3.5 Stabilirea echilibrului termodinamic în procesele de cocristalizare....20

1.4 Termodinamica proceselor de distribuţie în coprecipitare....24

1.5 Factori care influenţează distribuţia de echilibru în procesele de coprecipitare28

1.5.1 Influenţa temperaturii....28

1.5.2 Influenţa compoziţiei fazei lichide....31

1.5.3 Influenţa compoziţiei fazei solide....32

1.5.4 Efectul celui de-al doilea microcomponent....34

1.5.5 Influenţa solubilităţii relative a micro- si macrocomponentului....34

1.6 Cinetica proceselor de coprecipitare....35

1.6.1 Distribuţia eterogenă a microcomponentului între faza solidă cristalină şi soluţie....35

1.6.2 Tratarea cinetică mai generală a proceselor de coprecipitare....39

1.7 Distribuţia microcomponentului între faza solidă şi topitură....44

1.8 Aplicaţii ale proceselor de cocristalizare în radiochimie....46

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 2.....48

ADSORBTIA SUBSTANTELOR RADIOACTIVE.....48

2.1 Clasificarea proceselor de adsorbție.....48

2.2 Reguli generale de adsorbție.....50

2.3 Adsorbția substanțelor radioactive pe cristale ionice. Formarea stratului dublu electric.....51

2.4 Adsorbția primară generatoare de potențial.....55

2.4.1 Expresia cantității de substanța adsorbită.....55

2.5 Adsorbția primară de schimb.....58

2.5.1 Expresia coeficientului de adsorbție.....58

2.5.2 Influența suprafeței precipitatului cristalin.....61

2.5.3 Influența concentrației ionilor proprii ai cristalului.....62

2.5.4 Influența concentrației altor ioni din soluție.....62

2.6 Adsorbția secundară de schimb.....63

2.6.1 Expresia coeficientului de adsorbție.....63

2.6.2 Influența concentrației ionilor proprii ai cristalului în soluție.....67

2.6.3 Influența concentrației altor ioni în soluție.....69

2.6.4 Influența sarcinii electrice (valenței) a ionilor adsorbiți.....70

2.7 Adsorbția internă.....71

2.8 Metode experimentale de distingere a diferitelor tipuri de coprecipitare.....74

2.8.1 Deosebirea proceselor de adsorbție de cele de cristalizare.....74

2.8.2 Metode de distingere a diferitelor tipuri de adsorbție.....75

2.9 Aplicații ale proceselor de adsorbție în radiochimie.....77

Capitolul 3.....80

DISTRIBUTIA SUBSTANTELOR RADIOACTIVE ÎNTRE DOUĂ FAZE LICHIDE. EXTRACTIA CU SOLVENTI.....80

3.1 Mărimi care caracterizează procesul de distribuție între două faze lichide.....80

3.2 Mărimi care caracterizează separarea substanțelor radioactive prin extracție.84

3.3 Sinergismul în separarea substanțelor radioactive prin extracție.....90

3.4 Clasificarea sistemelor extractibile.....92

3.4.1 Extracția sub formă de specii chimice simple.....93

3.4.2 Extracția sub formă de perechi de ioni.....93

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.3 Extracția sub formă de specii solvatate 94
3.4.4 Extracția sub formă de chelați metalici 95
3.4.5 Extracția sub formă de aminocompuși 101
3.4.6 Extracția compușilor organofosforici 103
3.5 Factori care influențează procesele de extracție 104
3.6 Procedee și dispozitive experimentale de extracție 107
3.6.1 Extracția simplă 107
3.6.2 Extracția continuă 109
3.6.3 Extracția în contracurent 110

Capitolul 4 ..... *114*

PROCEDEE CROMATOGRAFICE DE SEPARARE ȘI CONCENTRARE A SUBSTANTELOR RADIOACTIVE 114
4.1 Clasificarea metodelor cromatografice 114
4.2 Cromatografia prin schimb ionic 116
4.2.1 Principiile separării prin schimb ionic 116
4.2.2 Schimbătorii de ioni și proprietățile lor 119
4.2.3 Echilibrul de schimb ionic 128
4.2.4 Factori care influențează separările prin schimb ionic 132
4.2.5 Separarea lantanoidelor și actinoidelor 139
4.2.6 Tehnici de separare prin schimb ionic 144
4.3 Cromatografia pe hârtie 146
4.3.1 Principiul cromatografiei pe hârtie. Mărimi caracteristice 147
4.3.2 Variante practice de separare a substanțelor radioactive prin cromatografie pe hârtie 151
4.3.3 Radiocromatografia pe hârtie 154
4.4 Cromatografia în strat subțire 156

Capitolul 5 ..... *158*

ELECTROCHIMIA ELEMENTELOR RADIOACTIVE 158
5.1 Particularități ale electrochimiei elementelor radioactive 158
5.2 Valabilitatea ecuației lui Nernst în sisteme ultradiluate 159
5.3 Cinetica electrodepunerii elementelor radioactive din soluții ultradiluate 168

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.4. Potențiale critice de electrodepunere ale elementelor radioactive 170
5.4.1 Determinarea experimentală a potențialului critic de electrodepunere 170
5.4.2 Influența naturii electrodului asupra potențialelor critice de electrodepunere ale elementelor radioactive 174
5.5 Metoda electrochimică în studiul proprietăților elementelor radioactive 176
5.5.1 Determinarea semnului sarcinii electrice a ionilor radioactivi în soluție 176
5.5.2 Determinarea valenței ionilor radioactivi în soluție 177
5.5.3 Studiul unor proprietăți chimice ale elementelor radioactive 179
5.6 Metode electrochimice de separare a elementelor radioactive 180
5.6.1 Domenii de utilizare a metodelor electrochimice de separare în radiochimie1
5.6.2 Precipitarea din soluții fără sursă de curent 182
5.6.3 Separarea elementelor radioactive prin electroliză 185

Capitolul 6 ..... *189*

STAREA ELEMENTELOR RADIOACTIVE ÎN SISTEME ULTRADILUATE 189
6.1 Starea izotopilor radioactivi în soluții 189
6.1.1 Radiocoloizi și pseudoradiocoloizi 190
6.1.2 Factori care influențează procesele de formare a radiocoloizilor 192
6.1.3 Metode de punere în evidență și studiere a radiocoloizilor 196
6.1.4 Metode de studiu al stării ionice a radionuclizilor în soluții 211
6.2 Starea izotopilor radioactivi în fază gazoasă 215
6.3 Starea izotopilor radioactivi în faza solidă 216
6.4 Efectul Mossbauer - metodă de investigare a stării radionuclizilor în solide ..218

Capitolul 7 ..... *228*

SCHIMBUL IZOTOPIC 228
7.1 Definiție. Exemple de reacții de schimb izotopic 228
7.2 Constantă de echilibru. Coeficient de schimb. Grad de schimb 231
7.3 Termodinamica proceselor de schimb izotopic 235
7.3.1 Aproximația identității proprietăților termodinamice ale izotopilor 235
7.3.2 Tratarea statistică a schimbului izotopic 241
7.4 Cinetica reacțiilor de schimb izotopic în sisteme omogene 246
7.4.1 Mecanismul reacțiilor de schimb izotopic omogen 246

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.4.2 Legea logaritmică a gradului de schimb. Ecuația lui McKay 256
7.4.3 Parametrii cinetici ai reacțiilor de schimb izotopic în sisteme omogene ...261
7.5 Tipuri de procese de redistribuire a izotopilor 265
7.6 Reacții simple și complexe de schimb izotopic 267
7.7 Schimbul izotopic în sisteme eterogene.....268
7.8 Metode de separare a formelor chimice într-o reacție de schimb izotopic 274
7.9 Factori care influențează reacțiile de schimb izotopic.....276
7.10 Stabilirea timpului optim al reacției de schimb izotopic 278
7.11 Utilizarea schimbului izotopic în radiochimie.....281

VERIFICAT
2007

BIBLIOTECA
CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda 353/1997
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
07 FEB. 2002		
08 FEB. 2002		
25 MAR. 2003		
11 IUN. 2015		
11 IUN. 2015		
28 2020		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973 – 575 – 157 – 7

Lei 12100

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro